



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

Validación del método para el análisis de cristalinidad y amorfos por difracción de rayos X  
en muestras sólidas

Disertación previa a la obtención del título de Licenciado en Ciencias Químicas con  
mención en Química Analítica

GABRIEL ALEJANDRO VIZCAÍNO URQUIZO

Quito, 2014

## TABLA DE CONTENIDOS

|   |    |
|---|----|
| PRELIMINARES.....   | v  |
| RESUMEN .....   | 1  |
| ABSTRACT .....  | 2  |
| INTRODUCCIÓN .....  | 3  |
| CAPÍTULO 1:PARTE TEÓRICA .....                                  | 6  |
| 1.1.    ESTADO SÓLIDO<br>.....                                  | 6  |
| 1.1.1.  SÓLIDOS AMORFOS .....                                   | 6  |
| 1.1.2.  SÓLIDOS CRISTALINOS .....                               | 8  |
| 1.2.    DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....                             | 11 |
| 1.2.1. ANÁLISIS CUALITATIVO .....                               | 18 |
| 1.2.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO .....                              | 19 |
| 1.2.2.1. Método de Rietveld .....                               | 19 |
| 1.2.3. ANÁLISIS DE CRISTALINIDAD POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X..... | 27 |
| 1.3.    VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS .....                  | 29 |

|  |    |
|--|----|
| 1.3.1. PRECISIÓN .....   | 30 |
| 1.3.2. EXACTITUD .....   | 31 |
| 1.4. ANÁLISIS DE CRISTALINIDAD EN CENIZAS VOLCÁNICAS .....   | 32 |
| 1.5. ACTIVIDAD DEL VOLCÁN TUNGURAHUA .....   | 35 |
| CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS .....   | 39 |
| 2.1. INSTRUMENTACIÓN .....   | 39 |
| 2.2. DESARROLLO DEL MÉTODO DE RIETVELD.....  | 42 |
| 2.2.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS .....   | 43 |
| 2.2.2. DETERMINACIÓN DE CRISTALINIDAD EN LAS MATERIAS PRIMAS Y<br>EN LAS MEZCLAS CUARZO VIDRIO UTILIZANDO DRX..... | 46 |
| 2.2.2.1. Identificación de fases cristalinas.....  | 47 |
| 2.2.2.2. Análisis Cuantitativo de cristalinidad.....   | 49 |
| 2.2.3. DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES DE ANÁLISIS.....   | 55 |
| 2.3. VALIDACIÓN DEL MÉTODO.....  | 56 |
| 2.4. DETERMINACIÓN DE CRISTALINIDAD EN CENIZAS VOLCÁNICAS.....   | 57 |
| CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....  | 59 |
| 3.1. DESARROLLO DEL MÉTODO CUANTITATIVO PARA EL ANÁLISIS DE<br>CRISTALINIDAD .....                                 | 59 |

|  |    |
|--|----|
| 3.2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO .....   | 67 |
| 3.2.1. PRECISIÓN DEL MÉTODO .....  | 69 |
| 3.2.2. EXACTITUD DEL MÉTODO .....  | 71 |
| 3.3 DETERMINACIÓN DE CRISTALINIDAD EN CENIZAS DEL VOLCÁN<br>TUNGURAGUA.....                      | 73 |
| 3.3.1. IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS EN MUESTRAS DE<br>CENIZA VOLCÁNICA.....           | 74 |
| 3.3.2 ANÁLISIS DE CRISTALINIDAD EN CENIZAS VOLCÁNICAS POR EL<br>MÉTODO DE RIETVELD.....          | 77 |
| 3.3.3. ANÁLISIS DE CRISTALINIDAD EN CENIZAS VOLCÁNICAS POR EL<br>MÉTODO DE ESTÁNDAR INTERNO..... | 83 |
| CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....  | 89 |
| BIBLIGRAFÍA.....   | 92 |
| ANEXOS.....  | 96 |

## LISTA DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1.1. Principales Acontecimientos del volcán Tungurahua desde el año<br>1999-2012.....                 | 37 |
| Tabla 2.1. Condiciones de análisis del Difractómetro Bruker D2 Phaser.....                                  | 41 |
| Tabla 3.1. Porcentaje de Cristalinidad y Amorfos en mezclas cuarzo-vidrio.....                              | 63 |
| Tabla 3.2. Análisis de cristalinidad en mezclas pulverizadas y prueba t-student.....                        | 64 |
| Tabla 3.3. Análisis de cristalinidad en mezclas molindas manualmente con alcohol y prueba<br>t-student..... | 64 |
| Tabla 3.4. Análisis de cristalinidad en mezclas Micronizadas y prueba t-student.....                        | 64 |
| Tabla 3.5. Límite de detección y límite de cuantificación.....  | 68 |

|  |    |
|--|----|
| Tabla 3.6. Análisis de Cristalinidad en mezclas cuarzo vidrio por triplicado durante 5 días..... | 69 |
| Tabla 3.7. Análisis de Varianza y Prueba de Fisher.....  | 70 |
| Tabla 3.8. Porcentaje de recuperación y Prueba t-Student.....                                    | 71 |
| Tabla 3.9. Resumen de validación.....  | 72 |
| Tabla 3.10. Minerales identificados en las cenizas del volcán Tungurahua.....                    | 74 |
| Tabla 3.11. Cristalinidad cenizas volcán Tungurahua método de Rietveld.....                      | 83 |
| Tabla 3.12. Cristalinidad Cenizas volcán Tungurahua método de estándar interno.....              | 86 |
| Tabla 3.13. Comparación del método de Rietveld y Método de estándar interno .....                | 86 |
| Tabla 3.14. Cristalinidad y actividad volcán Tungurahua.....                                     | 88 |

## LISTA DE FIGURAS

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 1.1. | Estructura amorfa del SiO <sub>2</sub> y su perfil de difracción de rayos X.....                 | 7  |
| Figura 1.2. | Estructura del cuarzo y su perfil de difracción de rayos X.....                                  | 9  |
| Figura 1.3. | Ley de Bragg.....  | 13 |
| Figura 1.4. | Partes de una onda electromagnética (1), interferencias constructivas<br>y destructivas (2)..... | 15 |
| Figura 2.1  | Difractómetro de Rayos X D2 Phaser.....  | 40 |
| Figura 2.2  | Goniómetro.....  | 41 |



|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figura 2.3  | Molino de Pulverización Bleuler-Mill.....   | 43 |
| Figura 2.4  | Molino de Micronización Glen Creston.....   | 44 |
| Figura 2.5  | Mortero de ágata.....   | 45 |
| Figura 2.6  | Portamuestras para el análisis de difracción de rayos X.....                                      | 46 |
| Figura 2.7  | Sistema de comandos del software TOPAS 4.2.....   | 50 |
| Figura 3.1. | Difractograma cuarzo puro.....  | 60 |
| Figura 3.2. | Identificación cuarzo puro .....  | 60 |
| Figura 3.3. | Difractograma vidrio puro primer corrida.....   | 61 |
| Figura 3.4. | Difractograma y Cálculo del Porcentaje de Cristalinidad en la mezcla<br>20%Cuarzo 80% Vidrio..... | 66 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.5. Difractograma Ceniza Volcán Tungurahua Muestra 9A..... | 73 |
|--|----|

Figura 3.6. Identificación Fases Cristalinas de Ceniza Volcán Tungurahua

|                 |    |
|-----------------|----|
| Muestra 9A..... | 75 |
|-----------------|----|

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.7. Refinamiento del difractograma de ceniza muestra 9A y porcentaje de cristalinidad..... | 78 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.8. Refinamiento del difractograma de ceniza muestra 9B y porcentaje de cristalinidad..... | 79 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.9. Refinamiento del difractograma de ceniza muestra 19 y porcentaje de cristalinidad..... | 80 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.10. Refinamiento del Difractograma de ceniza muestra 19B y porcentaje de cristalinidad..... | 81 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.11. Refinamiento del difractograma de ceniza muestra 20 y porcentaje de cristalinidad.....                                  | 82 |
| Figura 3.12. Difractograma de la muestra de ceniza 20 y patrón de Cuarzo.....  | 84 |
| Figura 3.13. Cuantificación del porcentaje de cristalinidad Muestra de ceniza 9 A con 20% de cuarzo- método de estándar interno..... | 85 |

## LISTA DE ANEXOS

|          |   |     |
|----------|---|-----|
| Anexo 1  | Redes de Bravais.....   | 97  |
| Anexo 2: | Certificados.....   | 101 |
| Anexo 3: | Fórmulas estadísticas para el cálculo de la precisión y exactitud.....                  | 106 |
| Anexo 4: | Diagrama de flujo del procedimiento realizado.....                                      | 118 |
| Anexo 5: | Cuantificaciones de las mezclas cuarzo vidrio con pulverización<br>y micronización..... | 120 |
| Anexo 6: | Identificaciones de los difractogramas de ceniza.....                                   | 125 |

## RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo, el desarrollo y validación de un método para la determinación del porcentaje de cristalinidad y amorfos en muestras sólidas utilizando Difracción de Rayos X (DRX). Para lo que se analizó la cristalinidad en cuatro mezclas cuarzo-vidrio de concentración en peso conocidas, posteriormente se aplicó el análisis de cristalinidad en cinco muestras de ceniza volcánica y se comparó con otro método de análisis. Este estudio comprende tres etapas básicas: el desarrollo y validación del método, el análisis de cristalinidad en muestras de ceniza volcánica aplicando el método de Rietveld y el método de estándar interno y finalmente la comparación de los resultados obtenidos, por los dos métodos.

En el desarrollo del método se evaluaron dos parámetros: el tipo de preparación de muestra y el slit o ventana de discriminación del haz de rayos X; con los cuales se determinaron las mejores condiciones de análisis para cuatro mezclas cuarzo-vidrio de concentración 20,40,60 y 80% de cuarzo. Mientras que en la validación del método, con las mejores condiciones de análisis y cálculos estadísticos, se determinaron: el límite de detección, el límite de cuantificación, la precisión y exactitud de método, corriendo las mezclas durante cinco días y por triplicado.

Los resultados obtenidos demostraron que el método es capaz de determinar el porcentaje de cristalinidad y amorfos en mezclas cuarzo vidrio con alta precisión y exactitud, Los análisis de cristalinidad en cenizas del volcán Tungurahua mostraron que si existe una relación entre la agresividad de las erupciones volcánicas con respecto a su cristalinidad.

Palabras clave: Cristalinidad, Difracción de rayos X, Validación.

## ABSTRACT

This work had as objective the development and validation of a method for determining the percent crystallinity and amorphous solid samples using X-ray diffraction (XRD). For which, the crystallinity was analyzed in four quartz-glass mixtures of known concentration by weight. Later the crystallinity analysis was applied to five samples of volcanic ash and compared with other methods of analysis. This study includes three basic stages: the development and validation of the method, the analysis of crystalline samples of volcanic ash by applying the Rietveld method and the internal standard method, and finally the comparing of the results obtained by the two methods.

The developing of method, two parameters were evaluated : type of sample preparation and the slit or window discrimination X-ray beam ; with the best conditions of analysis four quartz - glass mixtures concentration 20,40,60 and 80 % quartz were determined. While the validation of the method, with the best conditions of analysis and statistical calculations were determined: the limit of detection, limit of quantification, precision and accuracy of the method , running for five days mixtures in triplicate .

The results showed that the method is able to determine the percent crystallinity and amorphous quartz glass with high pressure mixtures and accuracy analysis of crystallinity of the Tungurahua volcano ash showed that if there is a relationship between aggressiveness of volcanic eruptions and the crystallinity.

Keywords: Crystallinity , Diffraction of X -rays Validation.

## INTRODUCCIÓN

En nuestros días el análisis de cristalinidad y amorfos en muestras sólidas, ha aumentado considerablemente, debido a la gran cantidad de aplicaciones que tiene en varias industrias, donde determinar su contenido es de vital importancia. Como por ejemplo en farmacéutica, es importante la cristalinidad que tenga el principio activo en los fármacos, puesto que un bajo contenido de cristalinidad en su principio activo, dificultará su asimilación en el organismo, este efecto sobresale entre los fármacos genéricos y los originales, en el que los productos genéricos pueden contener igual o mayor cantidad del principio activo pero no se tiene la misma asimilación en el organismo debido a que para el ser humano es más difícil la descomposición y asimilación de componentes amorfos[1]. En la industria cementera es importante, debido a que el cemento contiene puzolanas, materiales que no tienen una estructura cristalina definida, por lo tanto un alto o bajo contenido de puzolanas cambian las características del producto final [2].

En el país, no se contaba con técnicas instrumentales capaces de realizar un análisis de cristalinidad con resultados confiables, se realizaba únicamente por estimación. En este trabajo se implementó un método instrumental, basado en el método de refinación de perfiles de Rietveld, capaz de obtener el contenido de cristalinidad en muestras sólidas con resultados precisos y exactos. Para la implementación del método se utilizaron mezclas con distintas proporciones entre un material cristalino y uno amorfo, se optó por trabajar con cuarzo y vidrio respectivamente. El cuarzo es un mineral con una estructura cristalina

hexagonal y en estado puro es totalmente cristalino, mientras que el vidrio es una mezcla que no tiene una estructura cristalina ordenada [3].

En las mezclas se utilizaron cuarzo puro certificado por Merck<sup>®</sup> y vidrio perteneciente a la colección de minerales del departamento de metalurgia extractiva de la Escuela Politécnica Nacional. Actualmente hay tres métodos cuantitativos para determinar el porcentaje de cristalinidad por difracción de rayos X en polvo: utilizando el método de Rietveld estándar interno, el método de Relación de Intensidad de Referencia (RIR) y el método de Estándar interno [4]. En este trabajo se realizaron los análisis utilizando el método de Rietveld para la implementación y validación del método en mezclas cuarzo y vidrio, mientras que para el análisis de cristalinidad en cenizas volcánicas se utilizarán el método de Rietveld y el método de estándar interno.

El análisis en cenizas, permite conocer acerca de la agresividad con la que se produjo la erupción volcánica. Así lo demostró el Instituto Geofísico Nacional de la Escuela Politécnica Nacional en un artículo publicado en la Geological Society of América en el 2012 [5], basándose en que erupciones muy intensas y fuertes producen que las cenizas expulsadas por el volcán alcancen altas temperaturas y al enfriarse bruscamente van a producir un alto contenido de material amorfo, el Instituto realizó sus estudios en muestras de ceniza volcánica procedentes del volcán Tungurahua, pero su gran limitante fue el error o incertidumbre que obtuvieron con su método de análisis, que mediante microscopía determinaron el número de cristales observados en una cierta área observada y haciendo



una relación determinaban su porcentaje de cristalinidad. En este trabajo el objetivo general fue validar el método para el análisis de cristalinidad y amorfos por difracción de rayos X en mezclas cuarzo vidrio, con buena reproducibilidad, repetibilidad y exactitud. Mientras que en las muestras de ceniza volcánica se desea identificar sus componentes mineralógicos cuantificarlos y obtener el porcentaje de cristalinidad de cinco muestras de cenizas del volcán Tungurahua correspondientes a erupciones del 1996 al 2012 que han sido consideradas de alta y baja agresividad por Instituto Geofísico Nacional y comprobar si existe relación entre el contenido de cristalinidad de la ceniza con la agresividad de las erupciones volcánicas.

En este trabajo, se presenta en un primer capítulo una breve definición de los sólidos, las principales características de los sólidos cristalinos y sólidos amorfos, una corta descripción de difracción de rayos X en polvos, en qué consiste el análisis de cristalinidad utilizando el método de Rietveld, además se describe qué es la validación de un método analítico y finalmente se describe el análisis de cristalinidad en cenizas volcánicas utilizando el método desarrollado y por el método de estándar interno. En un segundo capítulo se describen los materiales y métodos empleados en este estudio que consta en cuatro etapas básicas: el desarrollo e implementación del método cuantitativo para el análisis de cristalinidad en mezclas cuarzo vidrio, la validación, el análisis de cristalinidad en cenizas volcánicas y finalmente, la comparación con otro método de análisis. En un tercer capítulo se reportan y discuten los resultados obtenidos en la parte experimental. En el cuarto capítulo de este trabajo se presentan las conclusiones y recomendaciones a las que se llegó al finalizar este trabajo.

## **CAPITULO 1: PARTE TEÓRICA**

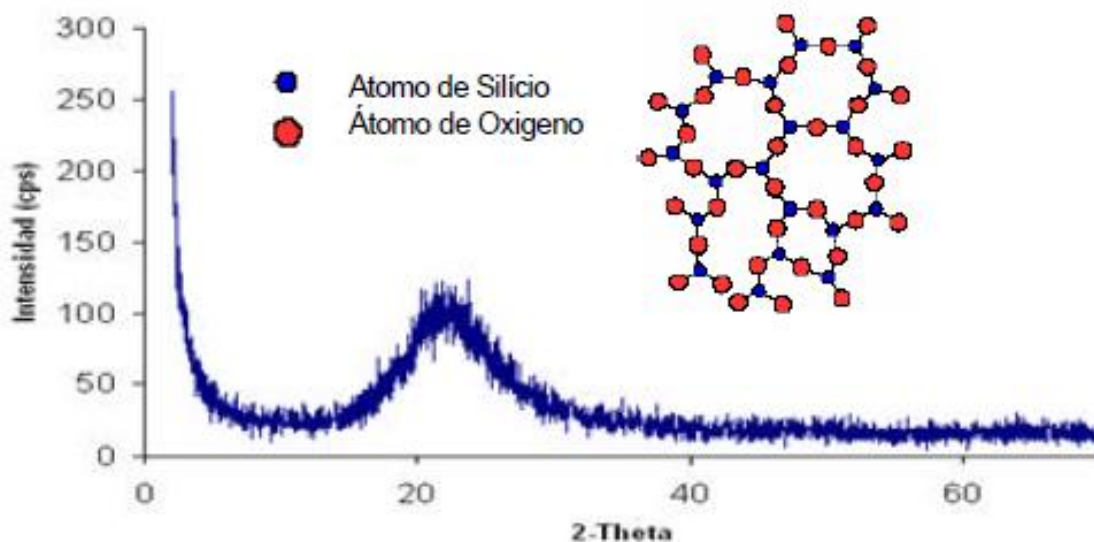
### **1.1. ESTADO SÓLIDO**

Un sólido se define como el estado de una sustancia que tiene energía condensada por pérdida de calor, con forma y volumen definido, densidad relativamente alta y gran cohesión entre sus componentes que pueden ser átomos, moléculas o partículas, que se encuentran dispuestas bien sea en un arreglo ordenado o al azar [6]. Los materiales sólidos se pueden clasificar de acuerdo a la regularidad con que los átomos o iones están ordenados uno con respecto al otro. Si presentan un arreglo ordenado y repetitivo de sus átomos se habla de un material cristalino, mientras que si no poseen esa característica se consideran materiales amorfos [7].

#### **1.1.1. SÓLIDOS AMORFOS**

Los sólidos amorfos se encuentran en un estado excepcional de la materia en la naturaleza. Actualmente la utilización de materiales sintéticos amorfos es una práctica normal con diversas aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo en polímeros, en distintos tipos de vidrio, en cementos, en brea, algunos cerámicos, etc. Un sólido es considerado amorfo cuando las partículas que constituyen su estructura presentan una distribución al azar sin un orden definido. A este tipo de sólidos también se les conoce con el nombre de vidrios o sólidos sobreenfriados. Si durante la solidificación la pérdida de calor produce un cambio

lento en el estado de las partículas, éstas se organizarán de forma coherente adoptando una estructura geométrica o “cristalina”, y si por el contrario la solidificación se da de manera súbita, las partículas se organizarán de forma “amorfa”, pues no podrán colocarse de forma homogénea como en el caso del vidrio [8]. En la Figura 1.1 se puede observar la estructura de la sílice amorfa con su respectivo perfil de difracción de rayos X. Una característica de este tipo de sólidos es que cuando se rompen o quiebran producen bordes irregulares y curvos y no poseen una temperatura de fusión definida sino que se van ablandando paulatinamente dentro de un amplio rango de temperaturas. Los ejemplos más comunes de sólidos amorfos son el asfalto, la cera, la brea, la mayoría de polímeros [9].



**Figura 1.1. Estructura de la sílice amorfa y su perfil de difracción de rayos X [10]**

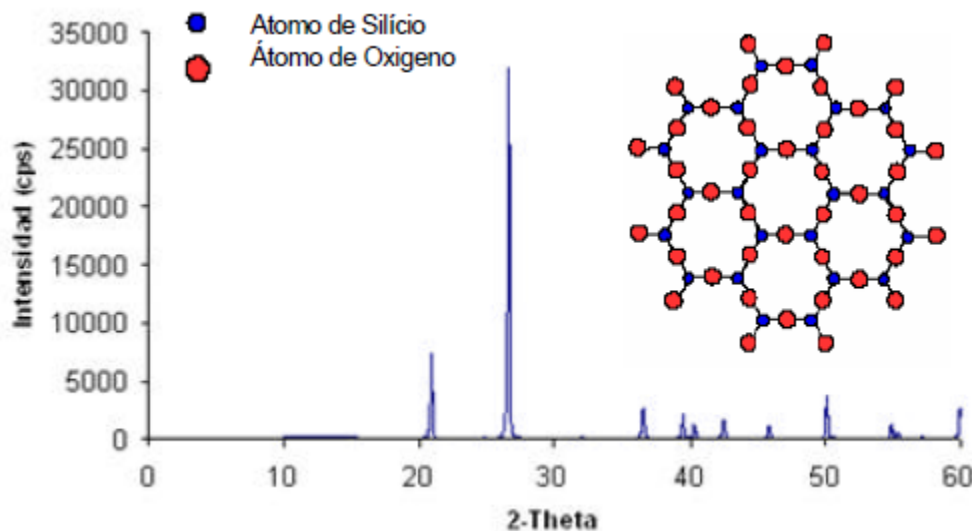
Las principales características de los sólidos amorfos o vítreos son:

- Su configuración atómica espacial es isótropa, es decir sus propiedades no dependen de la dirección considerada.
- Normalmente son transparentes, pero pueden modificarse químicamente para absorber o transmitir radiación electromagnética sólo a ciertas longitudes de onda del espectro electromagnético.
- Son maleables antes de fundir permitiendo ser moldeados cómodamente en un intervalo de temperatura comprendido entre su temperatura vítrea y su temperatura de fusión
- Tienen un interesante comportamiento aislante tanto térmico como eléctrico [9].

### **1.1.2. SÓLIDOS CRISTALINOS**

En los sólidos cristalinos los átomos, moléculas o iones, se repiten periódicamente en las tres direcciones del espacio, ocupando posiciones definidas, como consecuencia de esta distribución interior, poseen forma geométrica exterior definida. Un cristal está considerado como un grupo de átomos que se repiten en forma regular por todo el cuerpo, conservando distancias atómicas y ángulos. Los sólidos cristalinos presentan puntos de fusión definidos, por lo tanto cuando se los calienta suficiente, ocurre un cambio abrupto de fase a líquido. Al romperse o quebrarse producen cara o planos de bordes limpios y definidos. Los ejemplos típicos de sólidos cristalinos son los metales, que se caracterizan porque los

átomos se encuentran ordenados según leyes geométricas [8]. En la Figura 1.2 se puede apreciar la estructura ordenada del cuarzo  $\text{SiO}_2$  y su correspondiente perfil de difracción de rayos X.



**Figura 1.2. Estructura del cuarzo y su perfil de difracción de rayos X [10]**

En el estado sólido, las moléculas, átomos o iones que componen la sustancia están unidos entre sí por fuerzas relativamente intensas, formando un todo compacto. La mayor proximidad entre sus partículas constituyentes es una característica de los sólidos y permite que entren en juego las fuerzas de enlace que ordenan el conjunto, dando lugar a una red cristalina. En ella las partículas ocupan posiciones definidas y sus movimientos se limitan a vibraciones en torno a los vértices de la red en donde se hallan situadas. Por esta razón las sustancias sólidas poseen forma y volumen propios [8].

La mayoría de los sólidos presentes en la naturaleza son cristalinos, aunque a simple vista no se pueda observar la forma geométrica en la que se encuentran enlazados sus átomos, ya que están constituidos de diminutos cristales orientados en diferentes maneras, en una estructura policristalina. Los componentes elementales de una red cristalina pueden ser átomos, moléculas o iones, de ahí que no se pueda hablar en general de la molécula de un cristal, sino más bien de un retículo elemental o celdilla unidad, que se repite una y otra vez en una estructura periódica o red cristalina. La celda unitaria es una unidad básica que define el orden en una estructura cristalina, por lo tanto es la porción más simple de la estructura cristalina que conserva las características principales de la misma. Es capaz de reproducir por traslación toda la estructura cristalina. Uno de los conceptos fundamentales en la descripción de un sólido cristalino es el de red de Bravais, que especifica cómo las unidades básicas que lo componen (átomos, grupos de átomos o moléculas) se repiten periódicamente a lo largo del cristal. En el Anexo 1 encontramos los arreglos cristalinos de las redes de Bravais.

Para tener una idea más clara de sus dimensiones, una celda unitaria cúbica de hierro tiene una arista de 0,287 nm, es decir en 1 mm habría aproximadamente 3 millones y medio de celdillas unidad de hierro. Las diferentes sustancias sólidas cristalinas tienen una estructura atómica específica. Los rayos X han permitido verificar que los átomos en el seno del cristal están dispuestos en forma periódica en tres dimensiones del espacio. De esta regularidad de disposición resulta que los átomos forman retículos de planos, los cuales están separados entre sí a una distancia constante la cual es característica de cada especie cristalina. La principal técnica para identificar estas especies cristalinas es la difracción de

rayos X [11], que es una técnica que nos permite identificar cada uno de las estructuras cristalinas presentes en un sólido, gracias a que trabaja con rayos X, que son un tipo de radiación electromagnética que tiene alta energía y longitud de onda muy corta que se encuentra comprendidas en 0,1 a 100 Å (Armstrong). En difracción de rayos X se utiliza comúnmente el rango de longitudes de onda comprendido entre 0.5 y 2.5 Å, porque son comparables a las distancias inter atómicas en los sólidos cristalinos y permiten la aparición de los fenómenos de interferencia que posibilitan la difracción. [11].

## **1.2.DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

La difracción de rayos X “DRX” es una técnica instrumental que permite la caracterización de materiales cristalinos con grandes aplicaciones industriales y en investigaciones. En los últimos 50 años la mayoría de las investigaciones científicas galardonadas con premios Nobel, fueron obtenidos por esta técnica instrumental, gracias a la gran cantidad de información que nos brinda por ejemplo, en 1979 Herbert Brown de origen británico junto al alemán Hermann Irving Schlesinger recibieron el Nobel de Química por su investigación en la obtención de la estructura de los boranos utilizando difracción de rayos X, en 1996 los estadounidenses Walter Krotto, Richard Smalley y Robert Curl utilizaron esta técnica para determinar la estructura de los fullerenos y también obtuvieron el Nobel de química [12]. Entre los instrumentos científicos con los que cuenta el vehículo explorador enviado por la NASA hacia Marte está un difractómetro compacto equipado con un generador de rayos X. La difracción de rayos X no sólo es utilizada para determinar estructuras desconocidas, sino

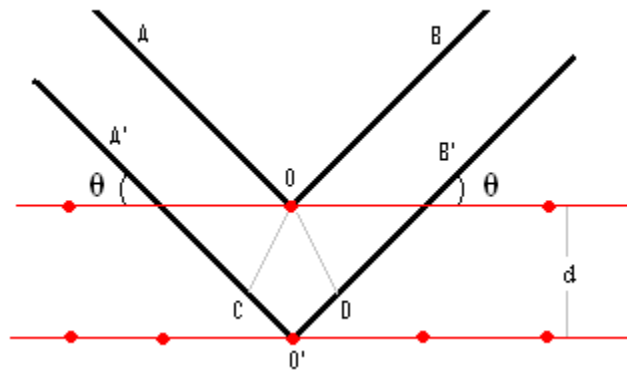
también para determinar la composición de muestras de suelos o minerales, gracias a que cada sustancia mineral forma cristales con una celda unitaria y simetría determinada. Dentro de esta técnica instrumental se encuentra la difracción de rayos X de polvos que es muy usada para este tipo de aplicaciones, por ser sencillo comparar el difractograma obtenido con los patrones de minerales organizados en una biblioteca por organismos internacionales [13].

La difracción de rayos X es un fenómeno netamente ondulatorio que conlleva la generación de interferencias constructivas entre ondas dispersadas por cristales. Estos cristales están formados por átomos y moléculas distribuidos regularmente en el espacio tridimensional, con períodos de identidad característicos a lo largo de los ejes cristalográficos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, los electrones de los átomos transmiten los rayos X en todas las direcciones, con el mismo ángulo y longitud de onda del haz incidente. Las distancias interatómicas dentro de un cristal producen un único arreglo de difracción, el cual sirve para identificar cada compuesto, ya que no existen compuestos que tengan exactamente las mismas distancias interatómicas en tres dimensiones, esta teoría fue concebida a principios del siglo XX por Max Von Laue [14].

La DRX se analiza a partir de la geometría de las direcciones de los rayos X difractados, esta geometría depende del tamaño y de la forma de la celda unitaria del cristal, Esta técnica se fundamenta en la ley de Bragg-Brentano permite estudiar las direcciones, en las que la difracción de rayos X produce interferencias constructivas sobre la superficie de un



cristal,, gracias a que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica u ordenada (materiales cristalinos). . Como se observa en la Figura 1.3, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de  $2d\text{sen}(\theta)$ . Para tener interferencia constructiva, se debe cumplir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda de haz ( $n\lambda$ ) [12]. Así, obtenemos la condición para la ecuación 1.1 [7].



**Figura 1.3. Ley de Bragg [7]**

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad 1.1$$

Dónde:

$d$  es la distancia entre planos reticulares del cristal la cual es característica para cada sustancia.

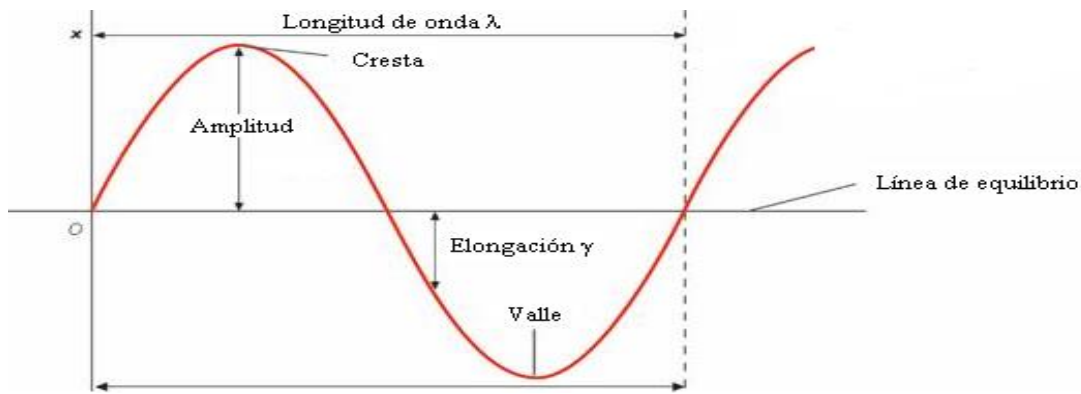
$\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente y depende del metal utilizado en el ánodo

$\theta$  es el ángulo entre el rayo incidente y el plano del cristal

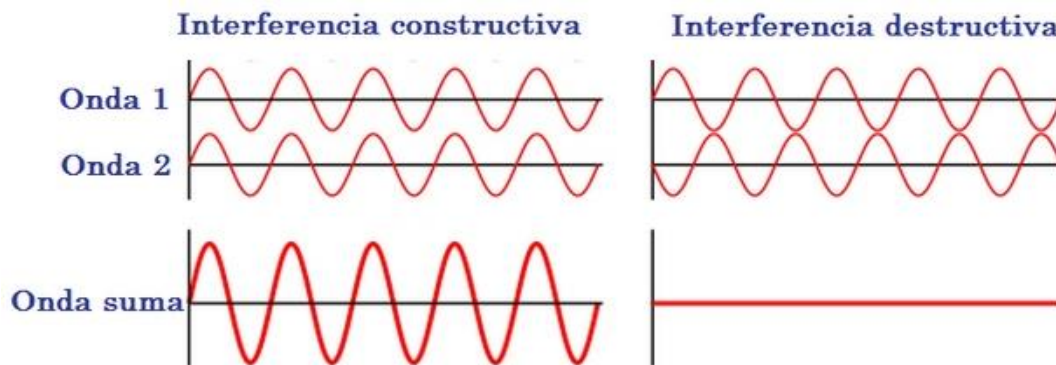
$n$  es un número entero y se lo conoce como el orden de la reflexión correspondiente, nos indica la diferencia de recorrido entre dos rayos difractados para una misma distancia  $d$ .

A la ecuación 1.1 se la conoce como la ley de Bragg, la cual es una consecuencia de la periodicidad de la red espacial. Por lo tanto, los ángulos de Bragg nos darán información sobre la forma de la red espacial. De la construcción geométrica de la Figura 1.3 se desprende que para que se produzca el fenómeno de interferencia constructiva, que busquemos entre los haces de rayos X difractados por los planos cristalográficos, las ondas coincidentes deben estar completamente en fase, es decir que la diferencia entre sus amplitudes deben ser nulas o un múltiplo entero de longitud de onda [11]. Como resultado de la interferencia de dos ondas completamente en fase se produce una nueva onda, cuya amplitud es la suma de las amplitudes de los componentes, es decir se produce un máximo en el movimiento ondulatorio. En la Figura 1.4 se aprecia las partes de una onda electromagnética además de los fenómenos de interferencia constructiva que se produce cuando están en fase y destructiva cuando las ondas no lo están.

(1)



(2)



**Figura 1.4. Partes de una onda electromagnética (1), interferencias constructivas y destructivas (2) [7].**

Cuando los rayos X interactúan con la materia se producen tres tipos de fenómenos fundamentales:

- **Dispersión coherente:** en la que se producen nuevos rayos X con la misma longitud de onda que el haz de rayos X. Esta dispersión coherente será la responsable de la difracción
- **Dispersión incoherente o de Compton:** Se producen rayos X con una longitud de onda mayor que la del haz incidente debido a la pérdida parcial de energía de los fotones por el efecto Compton

- Absorción de la radiación: Algunos fotones son absorbidos por los átomos y aumentan su temperatura, por efectos fotoeléctricos, el fotón absorbido remueve uno de los electrones internos del elemento absorbente y son disipados en direcciones aleatorias. Las técnicas de fluorescencia de rayos X se basan en este fenómeno [11].

Una de las características fundamentales para la aplicación de DRX es que debe existir la desorientación al azar de todos los distintos cristales que forman una mezcla policristalina, por lo tanto las muestras deben estar en forma de polvo y tener un tamaño de partícula máximo de 100 micras. Para favorecer la desorientación de los cristales, se somete a la muestra a un movimiento de rotación sobre si misma durante todo el ensayo. Normalmente la velocidad de rotación de la muestra así como el ángulo de barrido, incrementos de los ángulos, tiempo de barrido, diferencia de potencial y amperaje, son controlados mediante un ordenador [12].

La preparación de las muestras requirió un cierto cuidado para obtener los valores más representativos tanto de las posiciones angulares como de las intensidades de las reflexiones. Por ello es primordial considerar las variables que puedan alterar la confiabilidad de los resultados. Por ejemplo, el tamaño de grano de la muestra afectan las intensidades de las cuentas y sus posiciones [13]. Por lo tanto el éxito de una investigación por difracción de rayos X depende de la correcta elección del método para la preparación de la muestra, si es de tipo mecánico, las partículas deben ser tan pequeña como sea posible, debido a que dicho proceso tiene a desordenar el material cristalino y por

endetiende a reducir las intensidades de las reflexiones [15]. Una de las formas más comunes para reducir tamaño de partícula es la molienda manual utilizando un mortero, y se ha demostrado que se tiene mayor eficiencia si se utiliza agua o un líquido orgánico, tal como acetona o alcohol [16].

Otro factor que afecta a la exactitud de un análisis cuantitativo es la homogeneidad de los componentes en una mezcla, aunque sea muy difícil conseguir una homogenización en un 100% en mezclas sólido-sólido, se pueden conseguir buenos resultados cuando los componentes tienen un tamaño de partícula muy pequeño y mezclando los componentes de las muestras mediante una ligera molienda manual, durante un mínimo de 10 minutos con las muestras previamente pulverizadas o micronizadas [15].

Uno de los pasos de mayor importancia en la preparación de las muestras es el montaje de la muestra, normalmente requiere un equipo o prensa de preparación de pastillas, pero los costos de este implemento son altos por lo que normalmente los analistas en difracción optan por utilizar un porta objetos para este montaje, se realiza hasta que la muestra quede al mismo nivel con el porta muestras [12]. Más adelante en la metodología se observan imágenes de este alisamiento y se pueden apreciar paso a paso la preparación y montaje de las muestras.

En general los principales factores que pueden producir un significativo ruido de fondo son:

- Dispersión generada por el portamuestras que generalmente es visto a valores bajos de  $\theta$
- La presencia de cantidades significativas de material amorfo en las muestras
- La dispersión de aire que se presenta a bajos valores de  $\theta$  entre cero a ocho grados [16].

### **1.2.1. ANÁLISIS CUALITATIVO**

La identificación de fases en muestras policristalinas es una de las mayores aplicaciones de la DRX. Esta identificación se realiza mediante el método de Hanawalt, que mediante una base de datos cristalográfica, utilizando las tres líneas de mayor intensidad, permuta todos los patrones de difracción que coinciden con tres líneas de reflexión, mediante comparación directa de las cuentas del difractograma obtenido, se pueden identificar cada una de las fases cristalinas presentes en una muestra policristalina [17]. Actualmente existen programas informáticos que nos permiten realizar este proceso de manera automática; pero la persona que realiza el análisis tiene un papel fundamental al momento de elegir los patrones de difracción que no solo coincidan con el patrón de difracción, sino que mediante un criterio personal, determine los patrones de difracción que este presentes en las muestra [17].

### **1.2.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO**

El análisis cuantitativo por DRX normalmente se refiere a la determinación de las proporciones de las distintas fases en muestras policristalinas con una precisión numérica confiable. El éxito en un análisis cuantitativo estará en la calidad del modelamiento de cada patrón de difracción en términos de las posiciones e intensidades de cada uno de las cuentas. Los métodos cuantitativos más efectivos, son aquellos que incluyen un modelamiento de todo el difractograma, este modelamiento es generado mediante la aplicación de un software analítico especializado [16].

#### **1.2.2.1 Método de Rietveld**

El cristalógrafo holandés Hugo Rietveld en 1969 dio a conocer un método utilizado para el refinamiento de estructuras cristalinas, y en 1987 aplicado por Howard al análisis cuantitativo de fases por DRX. Este método de análisis es aplicado principalmente cuando el difractograma producido por una mezcla policristalina, contiene muchas cuentas de muchas fases, lo cual requiere un exhaustivo análisis de cada uno de las cuentas presentes en el difractograma [16]. Es una poderosa herramienta que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones de red, tamaño de cristal, micro deformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en una muestra policristalina aunque haya superposición de cuentas. El método de Rietveld, se basa en el modelamiento del

difractograma experimental utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre el modelamiento teórico y el experimental, propone representar cada una de las intensidades observadas de un difractograma valiéndose de patrones de difracción de una base de datos para la simulación completa punto a punto del total del difractograma [18]. Cada patrón de difracción incluye aspectos estructurales característicos de cada compuesto como el grupo espacial al que pertenece, los átomos de la celda unitaria, factores térmicos, concentración, tamaño del cristal, etc. La posición e intensidad de las cuentas está determinada por la estructura cristalina de cada compuesto además de ciertos aspectos instrumentales como la abertura de la ventana de discriminación del haz de rayos X, penetración de haz de rayos X ruido de fondeo, etc. La cantidad que se minimiza en el refinamiento de Rietveld se denomina residuo, que es definida como  $S_y$  y es calculada mediante la ecuación 1.2, que es la suma de las diferencias cuadráticas de las cuentas observadas menos las calculadas por el peso dado a las cuentas observadas. [18].

$$S_y = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad 1.2$$

Donde  $y_{io}$  corresponde a las cuentas experimentales observadas en un punto  $i$  del difractograma,  $y_{ic}$  son las cuentas calculadas por la suma de las contribuciones de todas las reflexiones de Bragg,  $w_i = 1/y_{io}$  es el peso respectivo dado a las cuentas experimentales y la sumatoria es sobre todos los puntos del difractograma.



El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que  $S_y$  adopte el valor mínimo posible. Para el modelamiento de cada una de las cuentas, Rietveld propuso la medición cuidadosa todo el difractograma, punto a punto en un intervalo angular amplio tomando en cuenta las zonas donde hay cuentas de difracción y donde sobresale el fondo, ya que las intensidades del difractograma son originadas por un conjunto de factores susceptibles a ser cuantificados. La intensidad de un pico de difracción se calcula empleando la ecuación 1.4 [18].

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{ij} = \sum_j S_j \cdot \sum_k L_{kj} \cdot F_{kj}^2 \phi_{kj}(2\theta_i - 2\theta_{kj}) P_{kj} A + y_{b,i} \quad 1.4$$

Donde:

$Y_{i,c}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$  del difractograma

$y_{ij}$  es la intensidad en el punto  $i$  del difractograma debido a la fase  $j$

$S_j$  es el factor de escala correspondiente a la fase  $j$

$K_j$  representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase  $j$

$L_{kj}$  representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad

$F_{kj}^2$  es el Factor de estructura de la fase  $j$

$\phi_{kj}(2\theta_i - 2\theta_{kj})$  es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg  $2\theta_k$  de la fase  $j$

$P_{k,j}$  es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase  $j$  no se encuentran en forma aleatoria.

$A$  es el factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción.

$Y_{b,j}$  es la intensidad del fondo en el punto  $2\theta_j$  del patrón de difracción

En el refinamiento de Rietveld el factor de estructura nos indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase  $j$  y la posición de los átomos en la celda unitaria se calcula con la ecuación 1.5 [18].

$$F_K = \sum_j N_j F_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad 1.5$$

Donde:

$F_K$  es el factor de estructura

$N_j$  es el sitio de ocupación de los átomos de la fase  $j$  que se encuentra en la unidad asimétrica.

$F_j$  es el factor atómico de dispersión del átomo  $j$

$h, k, l$  son los índices de Miller que producen la difracción

$x_j, y_j, z_j$  son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria.

La descripción exacta de la forma de los pico de difracción es un proceso crítico en el refinamiento de Rietveld. La forma de loscuentas observadas en el difractograma, está determinada por la muestra (tamaño de cristal, microdeformaciones, defectos, etc) y el instrumento (fuente de radiación, geometría utilizada, tamaño de rejillas (slits). Para poder modelar el pico de difracción se puede utilizar varias funciones, las dos principales son la Gaussiana (G) y Lorentziana (L). representadas por las ecuaciones 1.6 y 1.7 respectivamente [18].

$$G = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \cdot \exp(-4\ln 2 \cdot (2\theta_i - 2\theta_{kj})^2 / H_k^2) \quad 1.6$$

Donde:

$H_k$  es el ancho a la altura media del pico de difracción para la késima reflexión

$(2\theta_i - 2\theta_{kj})$  es el ángulo de Bragg para la k-ésima reflexión

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \cdot \frac{1}{\left[ 1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{kj})^2}{H_k^2} \right]} \quad 1.7$$

El análisis por Rietveld usa un modelo o patrones de difracción de una base de datos que incluyen: el sistema cristalino con constantes de la celda de cada una de las fases, parámetros que definen la forma y ancho de las líneas de difracción y un factor escala para ajustar las intensidades relativas de la contribución que realiza cada una de ellas al

difractograma. Es justamente a partir de estos factores de escala que se puede cuantificar la composición de la muestra. Estos factores cambiarán dependiendo de las intensidades que tenga cada uno de las cuentas y se deben ajustar dependiendo cada difractograma [12].

Este método utiliza toda la información que contiene cada patrón de difracción y lo convierte en un efectivo procedimiento de análisis sin utilizar estándares, gracias a que puede ser realizado sobre los datos colectados en un difractograma. El único limitante que tiene es que se deben conocer o identificar cada una las fases a ser cuantificadas y que las fases cristalinas a ser identificadas deben estar encima del 1% de concentración [13]. Cuando el número de fases a cuantificar en una muestra aumenta, el análisis se va haciendo cada vez más complejo, pero no solo el número de fases dificulta la cuantificación, sino también el origen y naturaleza de la muestra. Por ejemplo en las arcillas, que son sedimentos o depósitos de minerales que cuando se humedecen aumentan sus características plásticas, con lo que aumenta su tendencia hacia una orientación preferencial de los cristales [19].

Al momento de realizar el refinamiento o modelación, el analista debe guiarse por algunos criterios de ajuste ya que estos muestran el avance y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto. Los principales indicadores de la precisión del ajuste de un refinamiento por Rietveld son: El residuo del patrón pesado ( $R_{wp}$ ), el valor esperado ( $R_p$ ) y el ajuste de “bondad” ( $\chi^2$ ). Estos valores son calculados por el programa utilizando las ecuaciones 1.8, 1.9 y 1.10 respectivamente[18].

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad 1.8$$

Donde:

$y_{i(obs)}$  es la intensidad observada en el paso  $i$

$y_{i(calc)}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$

$w_i$  es el peso asignado

$$R_p = \left[ \frac{(N-P)}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad 1.9$$

Donde:

$N$  es el número de datos observados

$P$  el número de parámetros a refinar

$w_i$  es el peso asignado

$y_{i(obs)}$  es la intensidad observada en el paso  $i$

$$X^2 = \frac{R_{wp}}{R_p} \quad 1.10$$

$R_{wp}$  es el principal parámetro de ajuste a observar ya que en su numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A diferencia de  $R_p$  incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las cuentas de alta intensidad. Es un parámetro que suele informarse en la publicación de los resultados, ya que nos indica que tan bueno es el refinamiento de un difractograma [18].

$R_p$  representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable de observar durante el proceso de minimización [18].

$\chi^2$  el ajuste de bondad indica si el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande para que no dominen los errores estadísticos. En conjunto con el  $R_p$  nos dan una idea del ajuste del difractograma experimental. Si los datos obtenidos no son adecuados,  $R_p$  va a ser grande y  $\chi^2$  va a ser menor que 1, el valor de  $\chi^2$  debe estar entre 1 a 1.3 [18].

Aunque estos indicadores numéricos nos asesoren sobre la calidad del ajuste de un difractograma, la mejor indicación de éste puede obtenerse mediante la inspección visual entre el difractograma. Normalmente los programas computacionales permiten realizar aumentos en el campo de visión del difractograma con lo cual, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el ruido de fondo o background, etc.

En resumen la difracción de rayos X involucra la medición de la intensidad de los rayos X dispersados por las unidades de un sólido; que forman parte de planos cristalinos, de tal forma que cumplen la ley de Bragg, en función de los ángulos de los que se incide los rayos X. Por lo tanto involucra radiación monocromática y el parámetro que varía es el ángulo de barrido. En los difractogramas, se colarán en el eje x los ángulos de barrido mientras que en el eje y se mostraran las intensidades de cada uno de las cuentas. La ley de Bragg se cumplirá a un ángulo  $\theta$  determinado para cada uno de los cristales. Para la identificación y diferenciación de distintos tipos de sólidos, las empresas fabricantes de equipos de difracción Bruker y el Centro Internacional de Datos de Difracción con sus siglas en inglés “ICDD” crearon patrones de difracción tanto para la identificación como para la cuantificación de fases cristalinas, los cuales van a tener: posiciones, intensidades y formas de las cuentas, característicos de cada sólido cristalino o amorfo [14].

### **1.2.3. ANÁLISIS DE CRISTALINIDAD Y AMORFOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Los análisis de difracción de rayos X se orientaban únicamente a la determinación de los componentes cristalinos en la muestra, la presencia o ausencia de materiales amorfos no era tomada en cuenta. En 1985 Le Bail desarrolló un método basado en el algoritmo de Rietveld, capaz de modelar estructuras vítreas, utilizando fundamentos microestructurales e incorporándolos a las ecuaciones del método original. Estos fundamentos incluyen, principalmente, la descripción del ensanchamiento en las reflexiones, por lo tanto la fase

amorfa al ser sometida a difracción de rayos X, producirá un ensanchamiento en sus propias reflexiones, mientras que las fases cristalinas producirán reflexiones perfectamente definidas[20]. Por lo tanto el método utiliza una serie de algoritmos matemáticos basados en el método de Rietveld, para simular el área de las reflexiones definidas para la fase cristalina, mientras que para la parte amorfa se adiciona un patrón que refinará la fase amorfa del difractograma [20], para posteriormente, mediante una relación entre el total de área de la parte cristalina y el total del área de la fase amorfa, encontrar el porcentaje de cristalinidad [13].

Otra forma capaz de determinar la cristalinidad en muestras policristalinas es el método del estándar interno, en la que se realizan mezclas entre la muestra a analizar y un estándar interno, los más comunes utilizados son el corindón y el cuarzo. Este método se basa en la ecuación 1.11 [13].

$$\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} = k \frac{X_{\alpha}}{X_{\beta}} \quad 1.11$$

Dónde:

$X_{\alpha}$  es la fracción en peso de las fases cristalinas originales de la muestra

$X_{\beta}$  es la fracción en peso del estándar interno

$I_{(hkl)\alpha}$  son las intensidades de las fases cristalinas de la muestra

$I_{(hkl)\beta}$  son las intensidades del estándar interno

$k$  es la pendiente de la gráfica de  $I_{(hkl)\alpha} / I_{(hkl)\beta}$  vs  $X_{\alpha}/X_{\beta}$  [13]



El primer paso que se debe realizar es la cuantificación del difractograma aplicando el método de Rietveld para determinar las intensidades de la muestra y del estándar interno para posteriormente registrar en el programa la fracción en peso tanto de la muestra como del estándar interno y se realizará un nuevo refinamiento, en condiciones óptimas y si el refinamiento fue correctamente realizado la cantidad registrada por el software y la que se pesó deben ser iguales, pero esta condición se da solamente en sustancias sin presencia de material amorfo, si la mezcla contiene material amorfo alterará la cantidad registrada por el programa y la que se pesó por lo tanto la resta entre estos dos parámetros registrará la cantidad de material amorfo [21].

### **1.3. VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS**

La validación de un método analítico es un paso fundamental para asegurar que los resultados entregados por dicho método son confiables. Cuando se realiza la validación de un método, lo que se busca es poder determinar con un fundamento estadístico que el método es adecuado para los fines previstos. La validación siempre supone el equilibrio entre costos, riesgos y posibilidades técnicas, que requiere la utilización de instrumentos calificados, métodos documentados, patrones de referencia confiables, integridad de las muestras y analistas calificados [22]. En general, se establece que se deben validar:

1. Métodos no normalizados: Corresponden a métodos nuevos o métodos desarrollados por los laboratorios, o bien, a métodos que tradicionalmente se han utilizado en el laboratorio pero que no están normalizados

## 2. Métodos normalizados con una modificación significativa

Toda validación de un método debe estar acompañada de registros de los resultados obtenidos y el procedimiento utilizado para la validación. Antes de validar el método es necesario estandarizarlo. La estandarización sirve para obtener un conocimiento general del método de ensayo [23]. Para esto, se pone en marcha el método y se realizan los análisis de tal manera que los resultados del proceso de medición se encuentren dentro de una distribución normal y que las variaciones se deban exclusivamente a errores aleatorios. De esta manera, en la estandarización se deben ajustar los parámetros instrumentales, controlar las variables de influencia y corregir y eliminar los errores sistemáticos. Hasta obtener resultados del método estandarizado que al realizarlo de la misma manera, se puedan obtener resultados confiables por cualquier analista en cualquier momento [23]. Los parámetros analíticos que se validan difieren según el alcance y el tipo de ensayo a realizar.

### 1.3.1. PRECISIÓN

Precisión es la medida de la reproducibilidad de los resultados y se define como el grado de concordancia entre réplicas de mediciones analíticas, que se realizan en una misma cantidad de muestra. Mide el grado de concordancia entre los resultados analíticos obtenidos de una serie de mediciones repetidas, del mismo analito y realizadas en las condiciones previstas en el método. Refleja los errores aleatorios que se producen cuando

se utiliza un método. Las condiciones en que se calcula la precisión se dividen en: condiciones de repetibilidad y condiciones de reproducibilidad. La repetibilidad refleja la precisión de un método desarrollado bajo las mismas condiciones y en una misma sesión de trabajo empleando los mismos equipos, analista y reactivos. Mientras que la reproducibilidad a la capacidad de un instrumento de dar el mismo resultado en mediciones diferentes realizadas en las mismas condiciones en diferentes días. La precisión depende de la concentración y debe medirse con concentraciones diferentes del analito dentro de un rango aceptado, normalmente en concentraciones bajas, medias y altas de este rango [22].

### **1.3.2. EXACTITUD**

La exactitud es la medición de la diferencia entre los resultados previstos del análisis y el valor de referencia aceptado, debido a un error sistemático del método y del laboratorio. Expresa el grado de concordancia entre el valor obtenido experimentalmente y el valor teórico esperado, se puede expresar como error absoluto. Normalmente se expresa en porcentaje. A diferencia de la precisión, la exactitud refleja el error sistemático o la tendencia hacia él, por consiguiente en el estudio estadístico se emplea la *t* de Student. La exactitud de un método analítico se puede calcular mediante la determinación del porcentaje de recuperación, por comparación con los resultados obtenidos por otro método o por estudios de interlaboratorios [23].

#### **1.4. ANÁLISIS DE CRISTALINIDAD EN CENIZAS VOLCÁNICAS**

Las cenizas volcánicas son finas partículas de roca volcánica fragmentada de menos de 2 mm de diámetro. Están constituidos por un conjunto limitado de fragmentos producidos por fenómenos eruptivos que incluyen tanto materiales provenientes de los magmas jóvenes como de materiales viejos de la estructura volcánica. La ceniza suele estar caliente en las inmediaciones del volcán. El tipo de enfriamiento que tenga la ceniza volcánica incidirá directamente en el contenido de cristalinidad y amorfos. Cambios bruscos de temperatura producirán que el contenido de material amorfo en la ceniza aumente debido a que no tienen un tiempo adecuado para la formación de una red cristalina [25]. Las cenizas varían en apariencia, dependiendo del tipo de volcán y de la forma de erupción. Así, su color puede ir desde un tono gris claro hasta el negro, y pueden variar en tamaño: desde ser como arenilla hasta ser tan finas como los polvos de talco. Para poder realizar el análisis de cristalinidad por difracción rayos X en muestras policristalinas, como son las cenizas volcánicas, es necesario conocer o identificar todas las fases cristalinas presentes en las cenizas [26]. Por lo general las fases cristalinas más comunes que contienen las cenizas volcánicas son: andesita, albita, anortita, enstatita, augita, hiperstena, hornblenda, olivina, epidota entre otros. También suelen contener algunos cristales con recubrimientos de material amorfo de aspecto arcilloso de color pardo o negro. La presencia y contenido de cada una de las fases cristalinas y amorfas en las cenizas depende de algunos factores entre estos la meteorización [27]. Muchas veces la meteorización afecta severamente la estructura cristalina de los minerales que produce que no se formen minerales de neoformación sino que el mineral cambia su estructura. Como minerales meteorizables son

los que han sido fácilmente atacados por los diversos procesos volcánicos en los cuales, se observan evidencias de estructuras cristalinas parcial o totalmente alteradas y aportan al porcentaje de material amorfo de las cenizas. Mientras que los minerales resistentes son los que no han sido afectados de una manera significativa, por los procesos volcánicos o pedológicos ocurridos a través del tiempo y que hoy pueden ser fácilmente reconocidos porque su estructura cristalina no se encuentra alterada [27]. La resistencia a la meteorización depende de:

1. Tipo de mineral presente
2. Área superficial expuesta del mineral
3. Porosidad

Algunas investigaciones están orientadas a estudiar los materiales de neoformación, como las alofanas e imogolitas, a las que se les atribuye como precursores de los vidrios volcánicos, debido a que tienen baja resistencia a la meteorización y una rápida disolución. Estos dos aspectos favorecen la producción de una solución sobresaturada de aluminio y silicio, que al precipitar conjuntamente forman materiales de bajo grado de cristalinidad. La meteorización en las cenizas volcánicas, cambia los sólidos densos en materiales suaves y porosos, que superficialmente presentan caras estriadas y con aspecto como de resecamiento o agrietamiento señalando haber sufrido cambios bruscos de temperatura, lo cual producirá que sean cristales difíciles de identificar [5].

Muchas veces la meteorización afecta severamente la estructura cristalina de los minerales y se forman no propiamente minerales de neoformación, sino que el mineral cambia su estructura. En las cenizas volcánicas los cristales de plagioclasa sódica tipo andesina u oligoclasa, son incoloras, presentan cristales con leves recubrimientos de material amorfo de aspecto arcilloso pardo o negro. Superficialmente presentan caras estriadas y con aspecto como de agrietamiento, que dan la impresión de haber sufrido un cambio brusco de temperatura. Los cristales de plagioclasas, por lo general, presentan la macla de albita; muchos muestran evidencias texturales de diversos fenómenos de reabsorción [27]. El efecto óptico más común es la textura cribada que puede afectar a todo el cristal o dejar sectores no alterados. Esta textura se caracteriza por una red de microcanales irregulares, rellenos por material vítreo, que cubren progresivamente todo el cristal hasta formar una verdadera malla de inclusiones vítreas todos estos fenómenos se pueden apreciar clara mente al someter las cenizas a un análisis de microscopía.

En las cenizas volcánicas pueden existir dos tipos de ortopiroxeno, el hipersteno, que es euhedral y con colores de pleocroismo blancos y grises, relieve fuerte y por lo común presenta recubrimientos de vidrio volcánico, en las superficies presentan pequeños pits, alineados y algunas inclusiones de minerales opacos como esquirlas. El otro es la enstatita, se presenta en prismas largos y anchos, a veces recubiertos de vidrio volcánico. Muchos ortopiroxenos presentan abundantes inclusiones principalmente de zircón y plagioclasa. El clinopiroxeno es una augita de color verde esmeralda, subhedral, generalmente en forma de cristales cortos y anchos, por lo común no presenta adherencias de vidrio volcánico o materia orgánica [27].

La composición, contenido de cristalinidad y amorfos de cada ceniza es muy versátil y dependerá del proceso de meteorización de cada una, así como también de otros factores como la exposición a la lluvia, lixiviaciones, factores ambientales, pero principalmente del tipo y agresividad de la explosión del volcán.

### **1.5. ACTIVIDAD DEL VOLCÁN TUNGURAHUA**

El volcán Tungurahua es uno de los volcanes más activos de nuestro país, actualmente se encuentra en fase eruptiva de baja intensidad. El inicio de la actividad del Tungurahua se remonta a finales del Pleistoceno, durante esta época el volcán construyó un edificio volcánico con un diámetro de base de 14 km, con un cráter de 183 metros de ancho.

Es un estratovolcán joven y activo, con cráter de forma cónica y simétrica, tiene un proceso de reactivación cada 80 años aproximadamente, se encuentra al sureste de la ciudad de Ambato, en la Cordillera Real de los Andes Ecuatorianos, cuenta con una elevación aproximada de 5020 metros, sus ríos de drenaje principales son el río Puela al sur y sureste, el río Chambo al occidente y Pastaza al norte y noreste. Se conocen múltiples erupciones de este volcán, en tiempos históricos las últimas fueron en los años 1916-1918. En la prehistoria se conoce que hubo grandes deslizamientos que recorrieron en ocasiones hasta 15 kilómetros desde su origen, en el colapso ocurrido hace 2.995 se generó un

deslizamiento que represó el Río Chambo formando una gran laguna que luego desapareció en poco tiempo [28].

El volcán Tungurahua inicio su más reciente proceso eruptivo en 1999 y continúa hasta hoy. Inicialmente su actividad se caracterizó por la generación de columnas de emisión de vapor y gases con variables contenidos de ceniza [29]. En el año 2006 la actividad sísmica y manifestaciones superficiales, cambiaron drásticamente, con respecto a lo registrado en los 6 años anteriores, este año se caracterizó por la generación de un elevado número de explosiones con gran liberación de energía, flujos piroclásticos, flujos de lava [28]. El área de mayor influencia de la ceniza volcánica se dio durante la erupción registrada el 16 de agosto de ese año, teniéndose reportes de ceniza incluso en la zona costera occidental y sur occidental del Ecuador [29]. Posterior a esta actividad, las emisiones de ceniza así como los sismos continuaron en un nivel medio hasta febrero del 2012, en el que se registraron aumentos significativos de las explosiones, con emisión de vapor y ceniza, registrándose temperaturas superiores a los 300 grados Celsius. Finalmente en agosto de ese mismo año se registraron nuevas explosiones caracterizadas principalmente por las altas temperaturas y grandes emisiones de ceniza volcánica [29]. En la Tabla 1.1 se presenta un resumen de los principales acontecimientos producidos por el volcán Tungurahua desde el año 1999-2012 [28].



**Tabla 1.1 Principales Acontecimientos del volcán Tungurahua desde el año 1999-2012**  
[30]

| <b>Fecha</b>             | <b>Acontecimiento</b>  |
|--------------------------|--|
| 15 de septiembre de 1999 | Alerta amarilla para 60 poblaciones en el área de riesgo en las provincias Tungurahua y Chimborazo. Los residentes de Baños se alarman y evacúan.  |
| 15 de octubre de 1999    | Un equipo de EL UNIVERSO capta por primera vez la salida de material incandescente del cráter del volcán. Técnicos del Instituto Geofísico lo comprueban.  |
| 16 de octubre de 1999    | Se declara alerta naranja en 60 poblaciones y empieza evacuación obligatoria de cerca de 30.000 personas. Durante el éxodo, mueren cuatro personas en un accidente de tránsito.  |
| 17 de octubre de 1999    | Fin de la evacuación. Baños queda resguardada por 32 policías y militares. Cuidan la basílica con la imagen de la Virgen de Agua Santa y objetos de incalculable valor, los padres dominicos Elías Murguizo, Julio Agüero, Neptalí Acosta, y tres empleados.                                   |
| 23 de octubre de 1999    | La salida de material incandescente del volcán es más visible. Técnicos del Geofísico afirman que eso es parte del proceso eruptivo.   |
| 10 de noviembre de 1999  | La ceniza del Tungurahua y el Guagua Pichincha afectan a Pichincha, Tungurahua, Chimborazo, Bolívar, Pastaza, Morona Santiago, Esmeraldas y Manabí.  |
| 14 de julio del 2006     | Luego de una etapa de altibajos en la actividad, el Tungurahua produce la más grande erupción luego de 88 años. La lava y flujos piroclásticos bajan por cinco quebradas y afectan principalmente a Cusúa y Bilbao. Unas 2.400 personas evacúan, 250 reses mueren, 11 ha de cultivos se dañan. |
| 16 de agosto del 2006    | Una erupción de once horas, la más fuerte del actual proceso, arrasa cinco poblados y causa la muerte de seis personas, entre otros daños.   |
| 6 de febrero del 2008    | Lanzamiento de cenizas y piedras incandescentes, obligando a la evacuación forzosa de las poblaciones cercanas, se declaró alerta roja   |
| 12 de enero 2010         | La actividad se incrementó levemente poniendo en alerta a las poblaciones aledañas   |

|                     |   |
|---------------------|---|
| 4 de diciembre 2010 | Reportes de un rápido aumento en actividad sísmica, varias explosiones y una nube de cenizas que alcanzó los 2 km que luego cayó sobre la ciudad de Guayaquil                                   |
| 26 de abril 2011    | Nuevas erupciones considerables, lanzando una columna de ceniza que ascendió hasta los 12 km de altura  |
| 21 de agosto 2012   | 16 explosiones con columnas de emisión con alto contenido de ceniza de aproximadamente 4 km de altura y flujos piroclásticos, 110 familias evacuaron voluntariamente los sectores más expuestos |

El volcán Tungurahua es monitoreado permanentemente por el IGEPN (Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional) mediante diferentes sistemas de instrumentación volcánica. Desde 1999 se estableció el Observatorio del Volcán Tungurahua (OVT) que trabaja 24 horas al día los 365 días al año, ubicado a 14 km del volcán en la zona de Guadalupe, con el objetivo de realizar un monitoreo permanente visual y dar avisos a autoridades y comunidad [29].

## **CAPÍTULO 2: MATERIALES Y METODOS**

En este capítulo se detallan la instrumentación, métodos y materiales utilizados en cada una de los pasos de este estudio, que se divide en tres partes fundamentales: desarrollo y validación del método, determinación de cristalinidad en cenizas volcánicas por el método de Rietveld y Estándar interno, finalmente la comparación de los dos métodos de análisis de cristalinidad y la relación de la cristalinidad con la agresividad de las erupciones volcánicas.

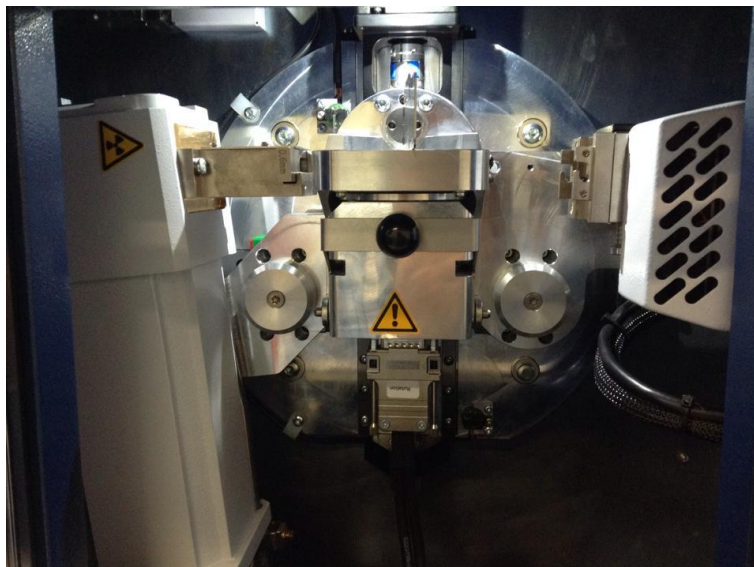
### **2.1. INSTRUMENTACIÓN**

Para los análisis de difracción de rayos X se utilizó un difractómetro Bruker modelo D2 Phaser, con fuente de radiación de cobre, con una longitud de onda,  $\lambda = 0,15418$  nm y filtro de Ni, 40 kV de tensión y 30 mA de corriente. Este difractómetro consta de un goniómetro controlado por un ordenador, que utiliza el programa Diffrac Plus Measurement, el goniómetro está optimizado para obtener alta resolución, permitiendo el desdoblamiento claro de las cuentas. El sistema óptico está compuesto por un sistema de rendijas seguido de una rendija de divergencia de 1 mm, situadas delante de la muestra. Después de ella se sitúa una rendija de antivergencia de 1 mm, el sistema de rendijas secundario y una rendija de recepción de 0.1 mm. Tras esta se sitúa un monocromador curvo de grafito para eliminar la radiación  $K_{\beta}$  del cobre y la rendija del detector de 0.6 mm. Además se encuentra equipado

con detector Lynxeyecon filtro de níquel de 0,5 mm de grosor, que permite realizar lecturas hasta 150 veces más rápidas que los detectores de estado sólido convencionales. El filtro de níquel es utilizado para evitar interferencias producidas por radiación  $K_{\beta}$ . Las características técnicas del equipo se encuentran en la Tabla 2.1. El ángulo de barrido o de lectura fue de  $10^{\circ}$  a  $70^{\circ}$ , con incrementos de  $2\theta = 0,02^{\circ}$ , garantizando así la construcción de una función de perfil acorde con el difractograma de la muestra. El tiempo de barrido aproximado de cada muestra fue de 15 minutos. El equipo fue conectado a una computadora HP, en la que se encuentra instalada los programas: Difrac PlusMeasurement, EVA 4.2 y TOPAS 4.2. Programas utilizados respectivamente para la medición, identificación y cuantificación de las muestras. En la Figura 2.1 y 2.2 encontramos imágenes del difractómetro por fuera así como del goniómetro con sus partes principales: el tubo de rayos X a la izquierda en la mitad la se encuentra la muestra mientras que a la derecha está el detector.



**Figura 2.1 Difractómetro de Rayos X D2 Phaser**



**Figura 2.2 Goniómetro**

**Tabla 2.1 Condiciones de análisis del Difractómetro Bruker D2 Phaser**

| Parámetros                       | Datos                                  |                         |
|----------------------------------|--|-------------------------|
| Ánodo                            | CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0,15418 nm) |                         |
| Goniómetro                       | Theta/Theta                            |                         |
| Detector                         | LYNXEYE<br>Filtro de Níquel            |                         |
| Tipo de Barrido                  | Continuo psd                           |                         |
| Escenario de muestra             | Estándar de rotación                   |                         |
| Velocidad de Rotación de muestra | 15 rpm                                 |                         |
| Voltaje                          | 30 KV                                  |                         |
| Amperaje                         | 10 mA                                  |                         |
| Rango de medición                | 10-70°                                 |                         |
| Pasos o Incrementos              | 0.02°                                  |                         |
| Tiempo de Barrido                | ~15 minutos                            |                         |
| Monocromador                     | Filtro K $\beta$ , Filtro X flash      |                         |
| Slits o Rendijas                 | Arreglo de divergencias Del Tubo       | 2.5 mm y 0,5 mm         |
|                                  | Scattering de Fluorescencia            | 0.5 mm                  |
|                                  | Hendidura Axial Secundaria             | Filtro de Níquel 0,5 mm |

Para la preparación de las muestras se utilizaron: molino de pulverización Bleuler-Mill, que permite obtener un tamaño de partícula menor a 100 micras, molino de micronización Glen Creston con elementos de molienda de corindón que permite obtener un tamaño de partícula menor a 40 micras. Y finalmente se utilizó un mortero y pistilo de ágata de 20 cm de radio. Para la preparación de las mezclas el peso de cada componente se midió utilizando una balanza analítica Ohaus PA-214 ( $\pm 0,0001$  g). En el montaje de las muestras se utilizaron los portamuestras especialmente diseñados para muestras en polvo por la empresa Bruker.

## **2.2. DESARROLLO DEL MÉTODO DE RIETVELD**

En el desarrollo del método se emplearon como reactivos: 500 gramos de cuarzo puro certificado por Merck ® y 500 gramos de vidrio puro (Sílice Amorfa) reactivo donado de la colección de minerales del Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional.

El desarrollo del método comprendió tres etapas básicas:

- Preparación de las muestras
- Determinación de cristalinidad en materias primas y en mezclas cuarzo vidrio utilizando DRX
- Determinación de las mejores condiciones de análisis

### 2.2.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Se empezó con la pulverización de los reactivos, tanto del cuarzo como del vidrio utilizando el molino Bleuler-Mill en la Figura 2.3 se encuentra una imágenes del molido en la que se puede apreciar en la parte superior la cámara de pulverización con sus respectivas seguros, los pasos que se siguió fueron:

- Limpiar completamente la cámara de pulverización y los discos
- Utilizando el mortero de ágata triturar las muestras sólidas hasta obtener un tamaño de partícula menor a 0,5 cm tamaño máximo necesario para pulverizar las muestras.
- Utilizando el pulverizador Bleuler-Mill someter a pulverización 50 gramos de muestra durante 3 minutos y repetir el procedimiento hasta obtener aproximadamente 200 gramos de cuarzo y 200 gramos de vidrio
- Pasar cada una de las muestras por una malla o tamiz N°200 (<100 micras).



**Figura 2.3 Molino de Pulverización Bleuler-Mill**

Después se procedió a la micronización de aproximadamente 60 gramos de cuarzo y 60 gramos de vidrio, este procedimiento fue tomado del manual de Glen Creston, con el que se realizó la micronización [31] en la Figura 2.4 se encuentran fotografías del equipo que permiten entender de mejor manera el procedimiento que se siguió. Los pasos fueron:

- Lavar y secar cuidadosamente todos los componentes móviles del equipo de micronización
- Con las muestras previamente pulverizadas, y con las perlas de zafiro dentro del recipiente de micronización, agregar aproximadamente 100 gramos de muestra y poner la tapa
- Armar completamente el equipo de micronización
- Sincronizar en quince minutos el temporizador y encender el equipo
- Al finalizar la micronización quitar el seguro, retirar el dispositivo y pasando por una malla n° 230(<60 micras) recoger la muestra[31].



**Figura 2.4 Molino de Micronización Glen Creston**



Para el caso de la molienda manual se realizó utilizando el mortero de ágata y pistilo con 1 ml de alcohol, en la Figura 2.5 se observa una fotografía del mortero de ágata utilizado. Se molió aproximadamente 5 gramos de cada muestra durante 10 minutos, hasta obtener 60 gramos de cuarzo y 60 gramos de vidrio respectivamente. De igual manera se hace pasar las muestras por una malla o un tamiz <100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.5 Mortero de ágata**

Posteriormente se procedió a preparar mezclas cuarzo-vidrio de: 20, 40, 60 y 80% de concentración en peso. Los pasos que se siguieron para realizar las mezclas fueron:

- Calibrar la Balanza analítica Ohaus PA-214 utilizando una pesa de calibración
- Utilizando papel aluminio, se pesó 2 gramos de mezclas cuarzo-vidrio según la concentración en peso que se necesite
- Utilizando el mortero de ágata mezclar cuidadosamente durante 10 minutos
- Etiquetar cada mezcla y limpiar los materiales utilizados para la siguiente mezcla.

Para la montura de las muestras para el análisis de difracción se siguieron los siguientes pasos:

- Lavar y limpiar los portamuestras de posibles residuos de otras muestras
- Con ayuda de una espátula metálica agregar aproximadamente 1 gramo de muestra
- Con un porta objetos de vidrio, si es posible vidrio esmerilado, esparcir lentamente la muestra hasta que la muestra quede al mismo nivel que el porta muestras como en las se muestra en la Figura 2.6



**Figura 2.6 Portamuestras para el análisis de difracción de rayos X**

### **2.2.2.DETERMINACIÓN DE CRISTALINIDAD EN LAS MATERIAS PRIMAS Y EN LAS MEZCLAS CUARZO VIDRIO UTILIZANDO DRX**

Para proceder con los análisis por difracción de rayos X se debe comprobar que el equipo se encuentra calibrado, para lo cual se utilizó un estándar certificado de Corindón con el cual se alinean tubo de rayos X y el detector. Este alineamiento es realizado anualmente únicamente por personal técnico capacitado debido a complejidad del alineamiento tanto

del tubo con la muestra y el detector, posteriormente se realiza un control del alineamiento corriendo el estándar certificado de corindón y comprobando que las cuentas de mayor intensidad se presenten situados en  $25.559^\circ$ ,  $35.129^\circ$ ,  $88.967^\circ$  y  $127.659^\circ$  con una diferencia máxima de  $2\theta \pm 0.02^\circ$ . En el Anexo 2 se encuentra adjunto el control del alineamiento del equipo.

En la determinación de cristalinidad se empezó corriendo el cuarzo y vidrio puros y comprobar su cristalinidad, utilizando las condiciones de análisis detallados en la Tabla 2.1, de igual manera se corrieron cada una de las mezclas cuarzo-vidrio, para luego proceder con la identificación de las fases cristalinas y cuantificación de su cristalinidad.

#### **2.2.2.1 Identificación de las fases cristalinas**

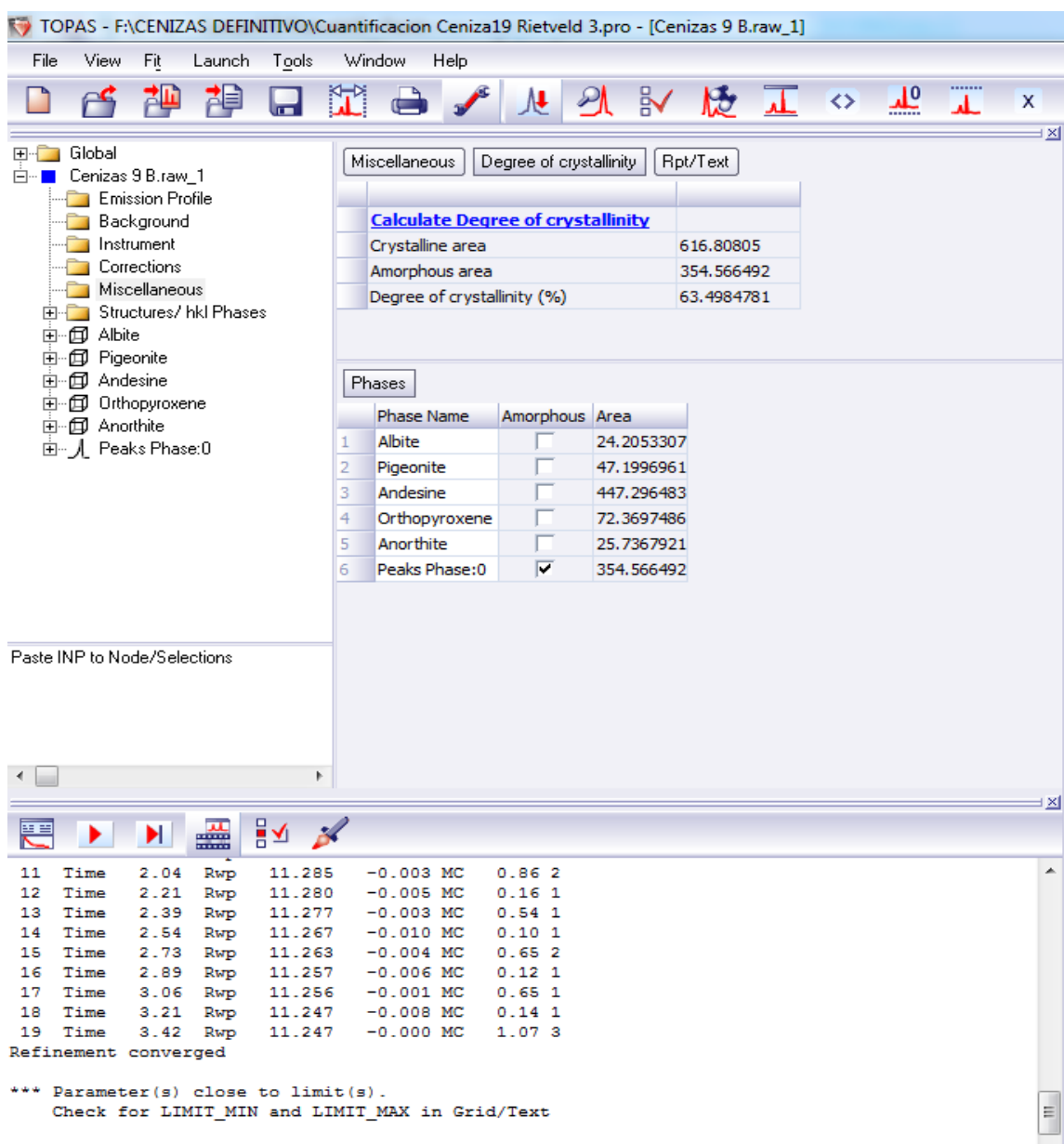
Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó el software EVA 4.2, que mediante la comparación de las tres cuentas de mayor intensidad, que coincidan con los espectros de la base de datos llamada PDF, identifica cada una de las fases cristalinas presentes en un difractograma. Para realizar una correcta identificación de las fases, el programa permite realizar ligeras correcciones de background y suavizado del difractograma, además nos permite observar con diferentes colores los patrones ya seleccionados para conocer cuáles son las cuentas que faltan por identificar, permitiendo de esta manera realizar una rápida y

eficaz identificación los pasos que se siguieron para la identificación de las fases utilizando el software EVA fueron:

- Extraer el difractograma
- Mediante la opción de “Background” y “Smth” realizar un suavizado y corte del ruido de fondo
- Abrir la ventana “Search Match”, en la que aparecerá una tabla periódica, en la que se seleccionan los metales que posiblemente contenga la muestra dando un clic sobre cada metal, mientras que para los metales que no se quiere que sean tomados en cuenta, dentro de la búsqueda, hacer doble clic
- Dentro de la ventana “Search Match” también encontramos la opción de elegir si la búsqueda sea de patrones de: minerales, compuestos orgánicos y compuestos sintéticos. Para nuestro caso se selecciona la opción de minerales únicamente
- Luego dar clic sobre la opción “Match” y aparecerán todos los patrones que coinciden con los cuentas de ese difractograma, seleccionar los patrones de los minerales que tengan mayor coincidencia hasta completar todos las cuentas del difractograma.

### **2.2.2.2 Análisis cuantitativo de cristalinidad**

El análisis cuantitativo de cristalinidad por DRX aplicando el método de Rietveld se realizó utilizando el software TOPAS 4.2. Con sus siglas en inglés “Total PatternAnalysisSolution”, se basa en el refinamiento de perfiles de Rietveld, y sirve para el análisis cuantitativo de las estructuras presentes en muestras policristalinas. Una de las principales ventajas de este software, es que realiza el refinamiento de todas las estructuras cristalinas simultáneamente permitiendo obtener buenos resultados en cuestión de minutos. Otra de las ventajas es que permite realizar análisis cuantitativo sin necesidad estándares, siempre y cuando se hayan identificado correctamente cada una de las fases cristalinas en el difractograma. El Software TOPAS 4.2 permite realizar un modelamiento completo de todo el difractograma y determinar la proporción de cada una de las fases cristalinas presentes en la muestra. La principal y más nueva herramienta incluida solamente a partir de esta versión 4.2, es la determinación del porcentaje de cristalinidad. Es justamente esta herramienta la que nos permitió realizar esta investigación [13]. A continuación se detallan los pasos que se siguieron para la determinación de cristalinidad en muestras sólidas. En la Figura 2.7 se muestra un gráfico de los distintos comandos del software TOPAS 4.2 que nos permite observar más claramente la ubicación de los comandos utilizados.



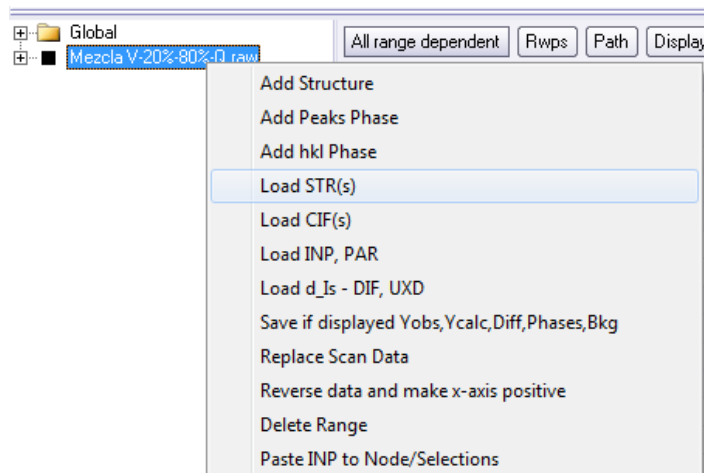
**Figura 2.7 Sistema de comandos del software TOPAS 4.2**

Pasos:

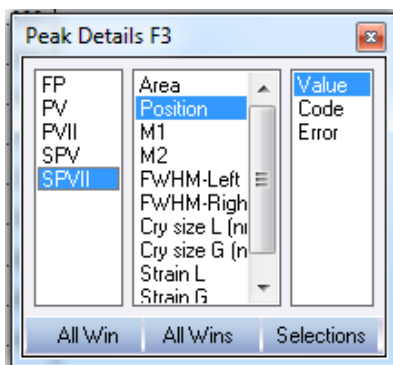
1. Importar el difractograma de la carpeta donde se guardó dando clic en el botón



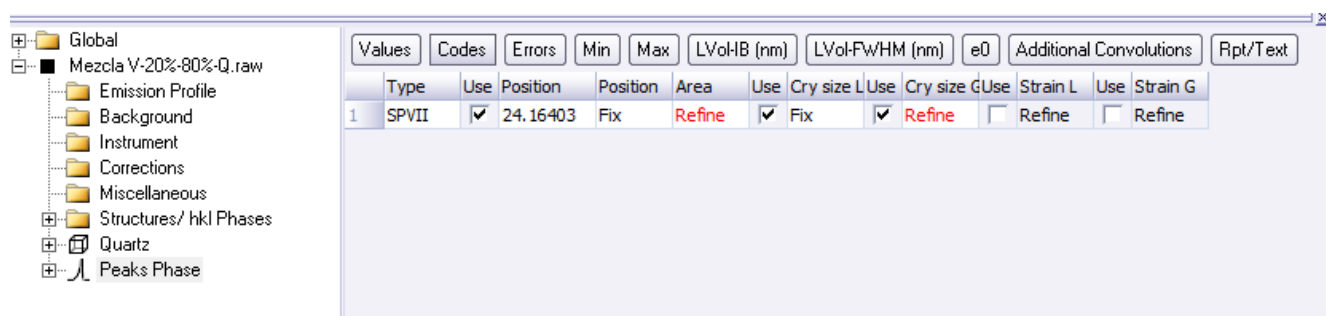
2. Luego dar clic derecho sobre el nombre de la muestra y seleccionar “Load STR”



3. Seleccionar los patrones de las estructuras o fases cristalinas identificadas
4. Añadir el patrón para la fase amorfa dando clic derecho en el nombre de la muestra y seleccionando la opción “Addpeakphase”
5. Presionar el botón F3 que desplegará el siguiente cuadro:



6. Seleccionar “SPVII” y “Position” en ese momento se habilitará en el mouse la opción de colocar el sitio donde se refinará la fase amorfa. Normalmente se debe buscar la región donde el ruido de fondo forme como una especie de montaña, seleccionar el sitio donde se observe que se presenta la mayor intensidad de la montaña, en caso de no ubicar el sitio exacto de mayor intensidad se puede dar una aproximación y el programa al momento de refinar y modelar el difractograma buscará automáticamente, el sitio de mayor intensidad para esta fase.
7. Al momento de seleccionar el sitio de la fase amorfa aparecerá el ángulo exacto en el que se seleccionó el patrón de la fase amorfa.
8. Luego dar clic sobre la opción “Peakphase” y situar los parámetros como se muestra en la siguiente figura:



9. En caso de conocer el ángulo exacto donde se encuentre la mayor intensidad de la fase amorfa, en la ventada “Position”, agregar el ángulo. En caso de no conocer el valor exacto, dejar el número que está y en la ventana “Position”, donde dice “Fix” dar doble clic y aparecerá “Refine” esta opción ordenará al programa para que busque automáticamente el ángulo de mayor intensidad.




10. Luego dar clic en la ventana “Min” y agregar los valores de área y tamaño de cristal que se muestran en la siguiente imagen:

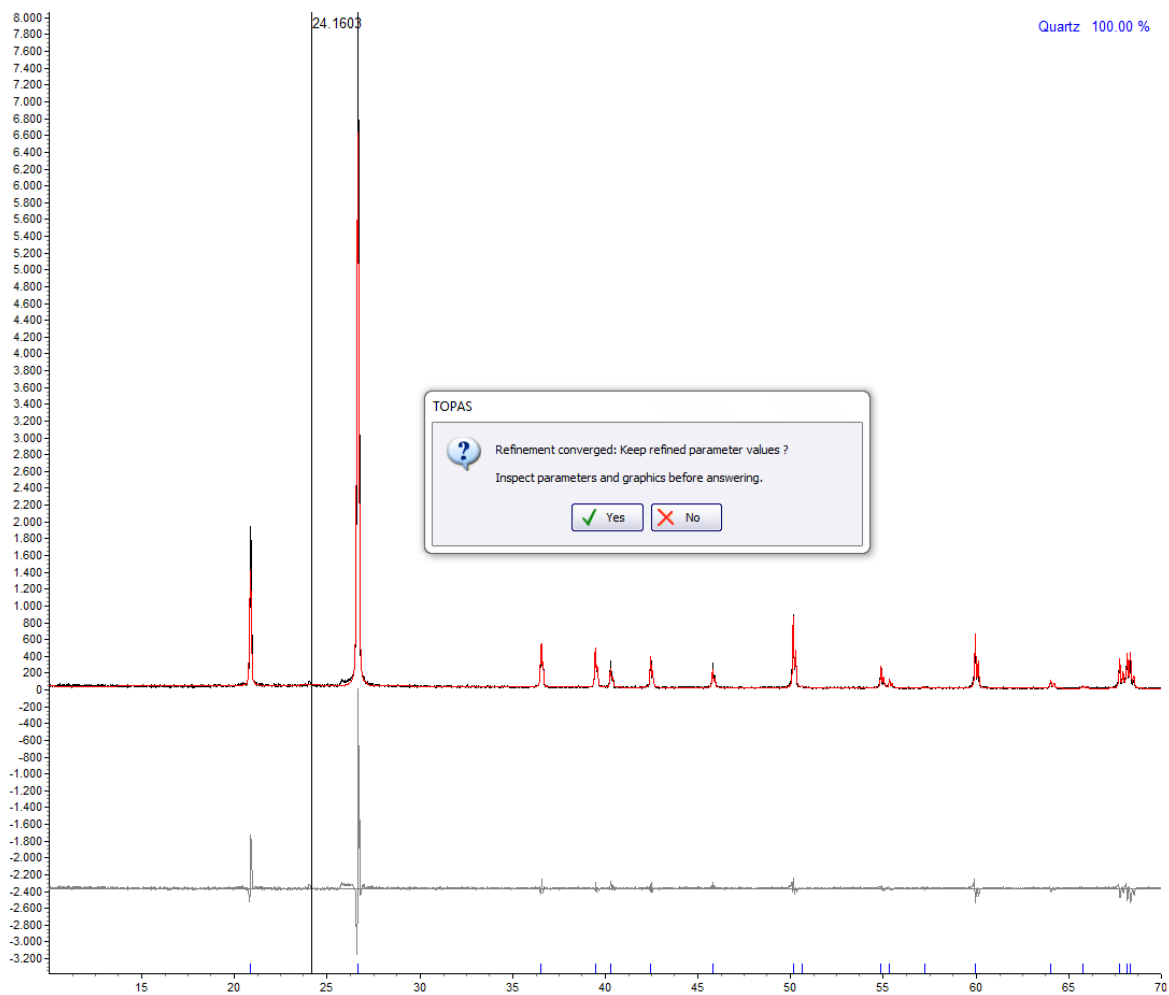
| Values Codes Errors Min Max LVol-IB (nm) LVol-FWHM (nm) e0 Additional Convolutions Rpt/Text |       |                                     |          |          |      |               |               |          |          |
|---|-------|-------------------------------------|----------|----------|------|---------------|---------------|----------|----------|
|   | Type  | Use                                 | Position | Position | Area | Cry size L (n | Cry size G (n | Strain L | Strain G |
| 1   | SPVII | <input checked="" type="checkbox"/> | 24.16403 |          | 10   | 0.4           |               |          |          |

11. En la ventana “Max”agregar los valores máximos de área que debe tener la fase amorfa estos valores sirven para darle una referencia al programa del rango de área y tamaño de cristal debe refinar la fase amorfa.

| Values Codes Errors Min Max LVol-IB (nm) LVol-FWHM (nm) e0 Additional Convolutions Rpt/Text |       |                                     |          |          |      |               |               |          |          |
|---|-------|-------------------------------------|----------|----------|------|---------------|---------------|----------|----------|
|   | Type  | Use                                 | Position | Position | Area | Cry size L (n | Cry size G (n | Strain L | Strain G |
| 1   | SPVII | <input checked="" type="checkbox"/> | 24.16403 |          | 4000 | 3             |               |          |          |



12. Dar clic en el botón:  y automáticamente el programa empezará a refinar y modelar el difractograma experimental con las fases cristalinas y para las fases amorfas.
13. Al momento que el programa finaliza el refinamiento, aparece una ventana que indica que el programa acabó el modelamiento obteniéndose la siguiente imagen:



14. Finalmente se va a la carpeta que dice micellanius, se da clic en donde dice “Degree of Crystallinity” y se da clic en “Calculate Degree of Crystallinity”, se toman los datos y se guarda el método

### 2.2.3. DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES DE ANÁLISIS

Para determinar las mejores condiciones de análisis, se corrieron un total de 72 mezclas cuarzo-vidrio de concentración: 20,40, 60 y 80% de Cuarzo, analizadas de la siguiente manera:

- Primero se corrieron por triplicado las cuatro mezclas cuarzo-vidrio únicamente pulverizadas con el slit de 0.5 mm
- Luego se corrieron por triplicado las cuatro mezclas micronizadas con el slit de 0,5 mm
- Después se corrieron las mezclas molidas manualmente con el slit de 0.5 mm por triplicado
- Se repitió todo el procedimiento anterior pero utilizando el slit de 2.5 mm
- Mediante el programa Eva y Topas, siguiendo los procedimientos anteriormente detallados se determinaron todos los porcentajes de cristalinidad de las 72 mezclas.

Mediante la prueba t-student, se determinaron, las mejores condiciones de análisis con los que se obtienen mejores resultados y con las que se procedió a realizar la validación del método.

## **2.3. VALIDACIÓN DEL MÉTODO**

Para la validación del método análisis de cristalinidad y amorfos por difracción de rayos X en muestras sólidas, se utilizó el equipo D2-PHASER de BRUKER y se validó en mezclas cuarzo-vidrio: 20, 40, 60 y 80% P/P en la que se determinó el límite de cuantificación, el límite de detección, la precisión y la exactitud del método.

La validación se empezó por preparar 200 gramos de cuarzo y 200 gramos de vidrio, pulverizados y posteriormente micronizados, siguiendo los procedimientos ya mencionados. Se corrieron 4 mezclas cuarzo-vidrio de concentración: 20, 40, 60 y 80% P/P por triplicado durante 5 días consecutivos utilizando las mejores condiciones de análisis.

Para la determinación de la precisión del método, se realizó un análisis de varianza en el que se calculó, la desviación estándar de repetibilidad,  $S_r$ , la desviación estándar de reproducibilidad,  $S_R$  y los coeficientes de variación correspondientes. También se realizó prueba de Fisher para determinar si hay diferencia significativa entre los distintos grupos muestrales. Para el caso de la exactitud del método se utilizó la prueba t- student para ver si hay diferencia significativa entre el valor teórico y el valor experimental y se calculó el coeficiente de variación y el porcentaje de recuperación, el porcentaje mínimo de recuperación que se espera tener para cada mezcla es de 80%. Las ecuaciones utilizadas para realizar los cálculos de precisión y de exactitud se encuentran en el Anexo 3.

#### **2.4. DETERMINACIÓN DE CRISTALINIDAD EN CENIZAS VOLCÁNICAS**

Para el análisis de cristalinidad en cenizas se utilizaron 5 muestras de cenizas procedentes del volcán Tungurahua, se siguieron los siguientes pasos


- Micronizar aproximadamente 50 gramos de ceniza.
- Utilizando las mismas condiciones de la validación para el análisis de cristalinidad, se corrió cada una de las muestras de ceniza volcánica en el difractómetro de rayos X.
- Luego se procedió a identificar cada una de las fases cristalinas presentes en las cenizas volcánicas.
- Enseguida se procedió a la cuantificación de todas las fases cristalinas ya identificadas
- Se adicionó la fase amorfa con los parámetros anteriormente mencionados y se determinó el contenido de cristalinidad en cada una de las cenizas volcánicas.

#### **2.4.1. DETERMINACIÓN DE CRISTALINIDAD POR EL MÉTODO DE ESTÁNDAR INTERNO**

Para al análisis de cristalinidad en cenizas volcánicas por el método del estándar interno, se utilizaron las 5 muestras de ceniza del volcán Tungurahua y cuarzo puro certificado por Merck® como estándar interno. Se prepararon 2 gramos mezcla cuarzo-ceniza

deconcentración en peso: 10, 20 y 30% de cuarzo, utilizando el mismo procedimiento detallado en las mezclas cuarzo-vidrio.

Se corrieron las muestras utilizando las mismas condiciones de análisis de la validación, la identificación y cuantificación las fases cristalinas presentes en las cenizas se la realizó siguiendo los pasos ya detallados mientras que para el análisis de cristalinidad se lo realizó con los siguientes pasos:

- Utilizando el software Topas 4.2 dar clic sobre el patrón de cuarzo y a la derecha se desplegarán todos los detalles cristalográficos de ese patrón, buscar la opción “%Weightinternal” en el que se debe agregar el porcentaje de estándar interno correspondiente a cada mezcla.
- Dar clic en el botón:  para que el programa realice el nuevo refinamiento en el que nos indicará la cantidad de material amorfo presente en la muestra.

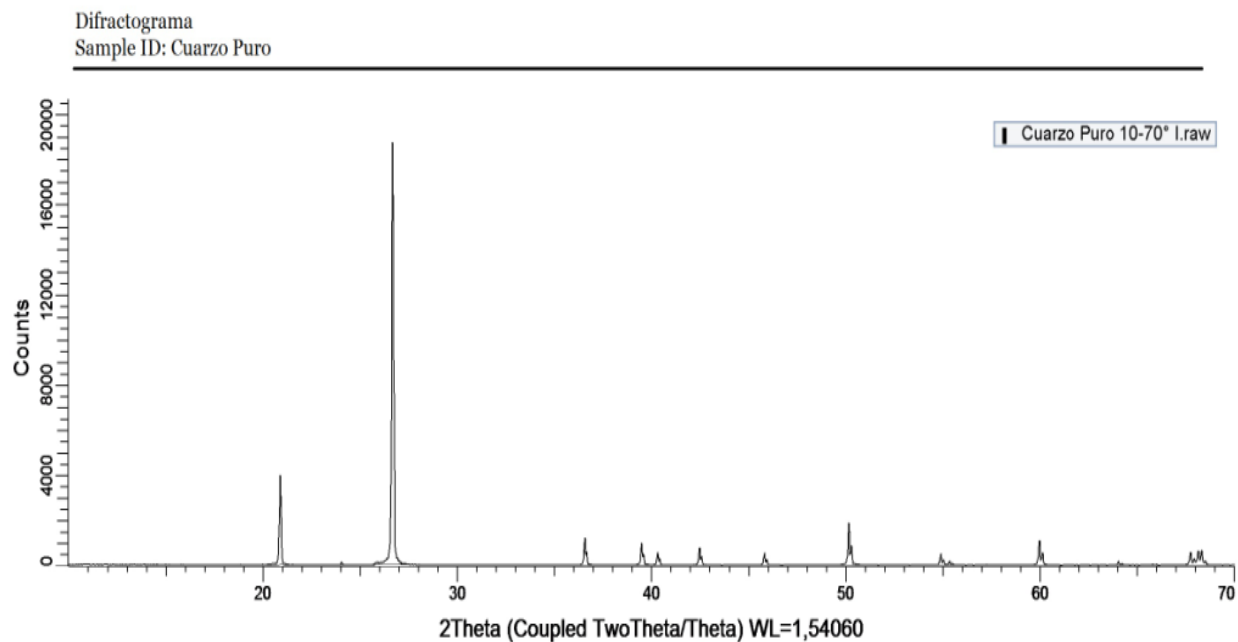
Luego se procedió a la comparación de los dos métodos utilizados para la determinación de cristalinidad en las 5 muestras de ceniza volcánica. Mediante la prueba t- student en la que se evaluó si hay diferencia significativa entre las dos medias de los dos métodos y mediante la prueba de Fisher se evaluó si hay diferencia entre la variabilidad los resultados de cristalinidad de los dos métodos. Finalmente con los resultados de cristalinidad obtenidos y los registros de las intensidades de las erupciones de cada muestra proporcionados por el Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional se evaluó si hay o no relación entre la agresividad de la erupción y su cristalinidad. En el Anexo 4 encontramos el diagrama de flujo de todo el procedimiento realizado en este estudio de investigación.

### **CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

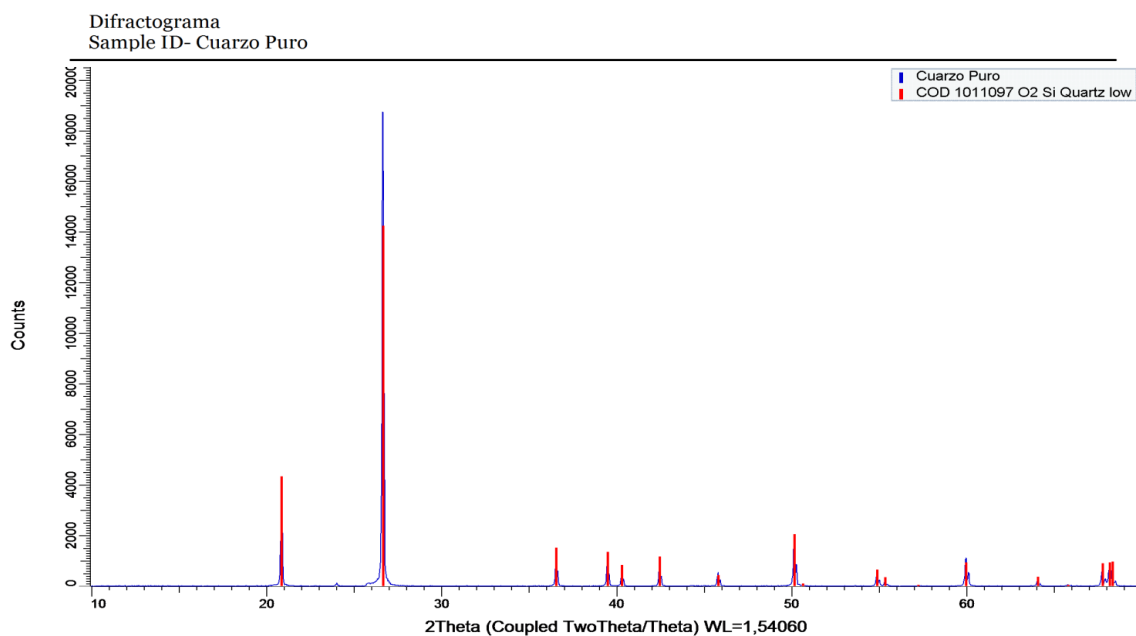
En este capítulo se detallan los resultados obtenidos y sus respectivos análisis. La presentación de los resultados se encuentran divididas en tres partes principales: el desarrollo y validación del método, la determinación de cristalinidad en cenizas por los dos métodos de análisis y la comparación de resultados obtenidos por los dos métodos y con la relación con la agresividad de las erupciones.

#### **3.1. DESARROLLO DEL MÉTODO PARA ANÁLISIS DE CRISTALINIDAD**

De la primera corrida realizada con las condiciones instrumentales citadas en el capítulo 2.1, con las muestras únicamente pulverizadas, para el cuarzo puro se obtuvo el difractograma expuesto en la Figura 3.1, en el que se distinguen aproximadamente 15 picos bien definidos con un ruido de fondo o background muy bajo. El pico de mayor intensidad se presentó en  $26,5^\circ$  con una intensidad de aproximadamente 20.000 cuentas, este es el pico de mayor referencia del cuarzo, seguido del pico en  $20,9^\circ$  con una intensidad cercana a 4.000 cuentas. Utilizando el software EVA, se identificó cada uno de los picos del difractograma, observándose que todos los picos coinciden con el espectro del cuarzo como se muestra en la Figura 3.2, de esta manera se comprobó que se trata de cuarzo puro.



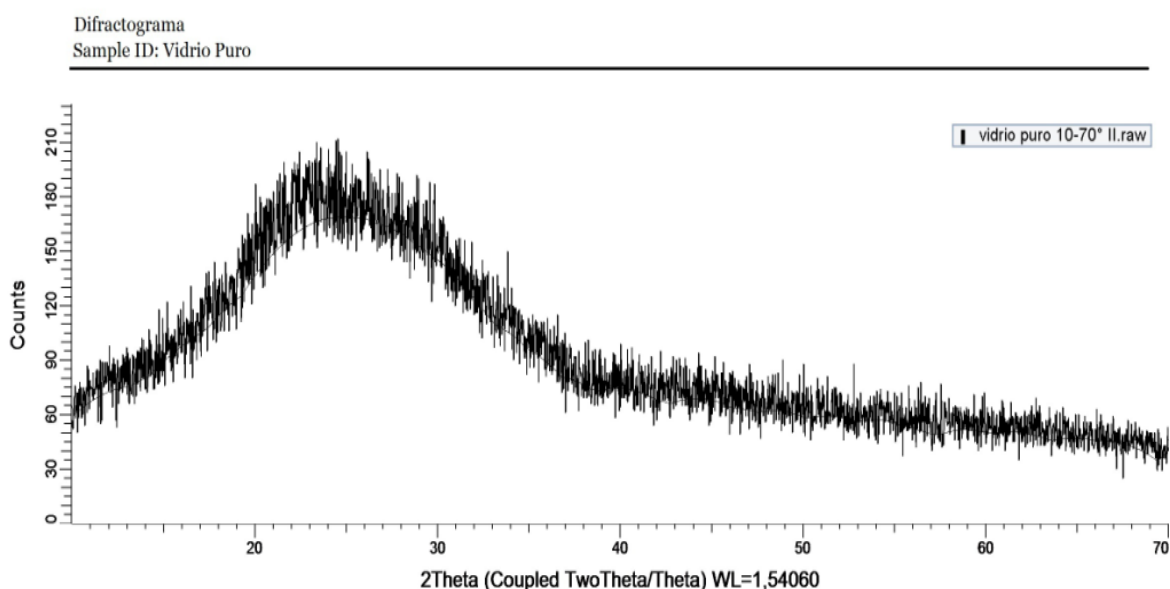
**Figura 3.1. Difractograma cuarzo puro**



**Figura 3.2. Identificación cuarzo puro**



Para el caso del vidrio, se obtuvo un difractograma mostrado en la Figura 3.3, en el que se aprecia una sola montaña muy ancha, con mucho ruido de fondo. Su máxima intensidad es muy baja llegando cerca a las 210 cuentas mostrándonos que se trata de un material amorfo.



**Figura 3.3. Difractograma vidrio puro primer corrida**

Después de la identificación de la fase cristalina de cuarzo y observar que el vidrio no tiene ninguna estructura cristalina. Se procedió al análisis cuantitativo de cristalinidad para lo que se utilizó el software TOPAS 4.2. Se empezó con el cuarzo puro.

Como primer paso se importó el difractograma a ser cuantificado, luego se agregó la fase cristalina de cuarzo identificada, en este caso corresponde al patrón N°1011097, perteneciente a la biblioteca cristalográfica abierta de BrukerCOD (Crystallography Open Database). Después se procedió a la refinación del patrón parte amorfa, este patrón se

configuró según los parámetros indicados en el procedimiento del capítulo 2. Como se observa en la Figura 3.3 el rango donde la fase amorfa presentó mayor intensidad es 20 a 30° por lo que se encontró que el punto de mayor intensidad para la fase amorfa estaba ubicado en 24,35°, sin embargo, es un valor referencial por lo que se optó por dejar en la opción “Refine”, para que el programa busque automáticamente el punto de mayor intensidad. Finalmente se ordenó que se realice el refinamiento del difractograma.

Una vez concluido el refinamiento del difractograma se revisó que el R<sub>p</sub>w sea menor a 20, que todas las cuentas estén incluidos en la modelación y que el refinamiento global del difractograma sea adecuado. En la ventana “Degree of Crystallinity” se muestra el porcentaje de cristalinidad calculado. Se obtuvo que el cuarzo puro contiene un 99,1% de cristalinidad mientras que el vidrio 0,8%

Después de comprobar que las materias primas utilizadas para realizar las mezclas cuarzo-vidrio, son materiales: cristalino para el caso del cuarzo y amorfo para el vidrio, se procedió a verificar la capacidad del método para poder cuantificar el grado de cristalinidad en mezclas de peso conocido de material cristalino y de material amorfo. Los análisis se realizaron reemplazando los difractogramas de las mezclas en el método de cuantificación creado para cuarzo puro.

Los resultados de las cuantificaciones en las mezclas se encuentran en la Tabla 3.1, el valor de cristalinidad que se espera que tenga cada mezcla es la cantidad de cuarzo presente en

la mezcla, de igual manera la cantidad de material amorfo corresponderá a la cantidad de vidrio presente en la muestra.

**Tabla 3.1. Porcentaje de Cristalinidad y Amorfos en mezclas cuarzo-vidrio**

| <b>Mezcla Cuarzo-Vidrio</b> | <b>%Cristalinidad</b> | <b>%Amorfo</b> |
|-----------------------------|-----------------------|----------------|
| 20% Q                       | 24,38                 | 75,62          |
| 40% Q                       | 43,29                 | 56,71          |
| 60% Q                       | 66,40                 | 33,60          |
| 80% Q                       | 83,24                 | 16,76          |

De los resultados detallados en la Tabla 3.1 se pudo observar que el método es capaz de determinar el porcentaje de cristalinidad en mezclas cuarzo vidrio. Existe una relación directa entre los porcentajes en peso con el porcentaje de cristalinidad y amorfos obtenidos por lo que se procedió a la optimización del método, modificando algunos parámetros hasta obtener las mejores condiciones de análisis.

Los parámetros que se evaluaron para cada mezcla son los tres tipos de molienda: pulverización, micronización, y molienda manual con alcohol realizando la lectura con dos slits: 0,5 y 2,5 mm. En las Tablas: 3.2, 3.3 y 3.4, se encuentran los resultados obtenidos en el desarrollo y optimización del método.

### 3.2. Análisis de cristalinidad en mezclas pulverizadas y prueba t-student

| Mezclas Cuarzo-Vidrio | %Cristalinidad |       |       |           |      |                   |             |       |       |           |      |                   |
|-----------------------|----------------|-------|-------|-----------|------|-------------------|-------------|-------|-------|-----------|------|-------------------|
|                       | Slit 0,5 mm    |       |       |           |      |                   | Slit 2,5 mm |       |       |           |      |                   |
|                       | 1              | 2     | 3     | $\bar{x}$ | S    | Valor t calculado | 1           | 2     | 3     | $\bar{x}$ | S    | Valor t calculado |
| <b>20%Q</b>           | 21,50          | 25,14 | 24,28 | 23,64     | 1,90 | <b>3,32</b>       | 23,11       | 22,76 | 22,49 | 22,79     | 0,31 | <b>15,59</b>      |
| <b>40%Q</b>           | 41,60          | 46,25 | 46,01 | 44,62     | 2,62 | <b>3,05</b>       | 41,55       | 44,32 | 43,99 | 43,29     | 1,51 | <b>3,77</b>       |
| <b>60%Q</b>           | 64,85          | 64,92 | 65,91 | 64,88     | 0,59 | <b>14,33</b>      | 61,98       | 64,20 | 65,91 | 64,03     | 1,97 | <b>3,54</b>       |
| <b>80%Q</b>           | 86,60          | 85,23 | 78,22 | 83,53     | 4,50 | <b>1,36</b>       | 83,29       | 82,91 | 79,34 | 81,85     | 2,18 | <b>1,47</b>       |

### 3.3. Análisis de cristalinidad en mezclas molindas manualmente con alcohol y prueba t-student

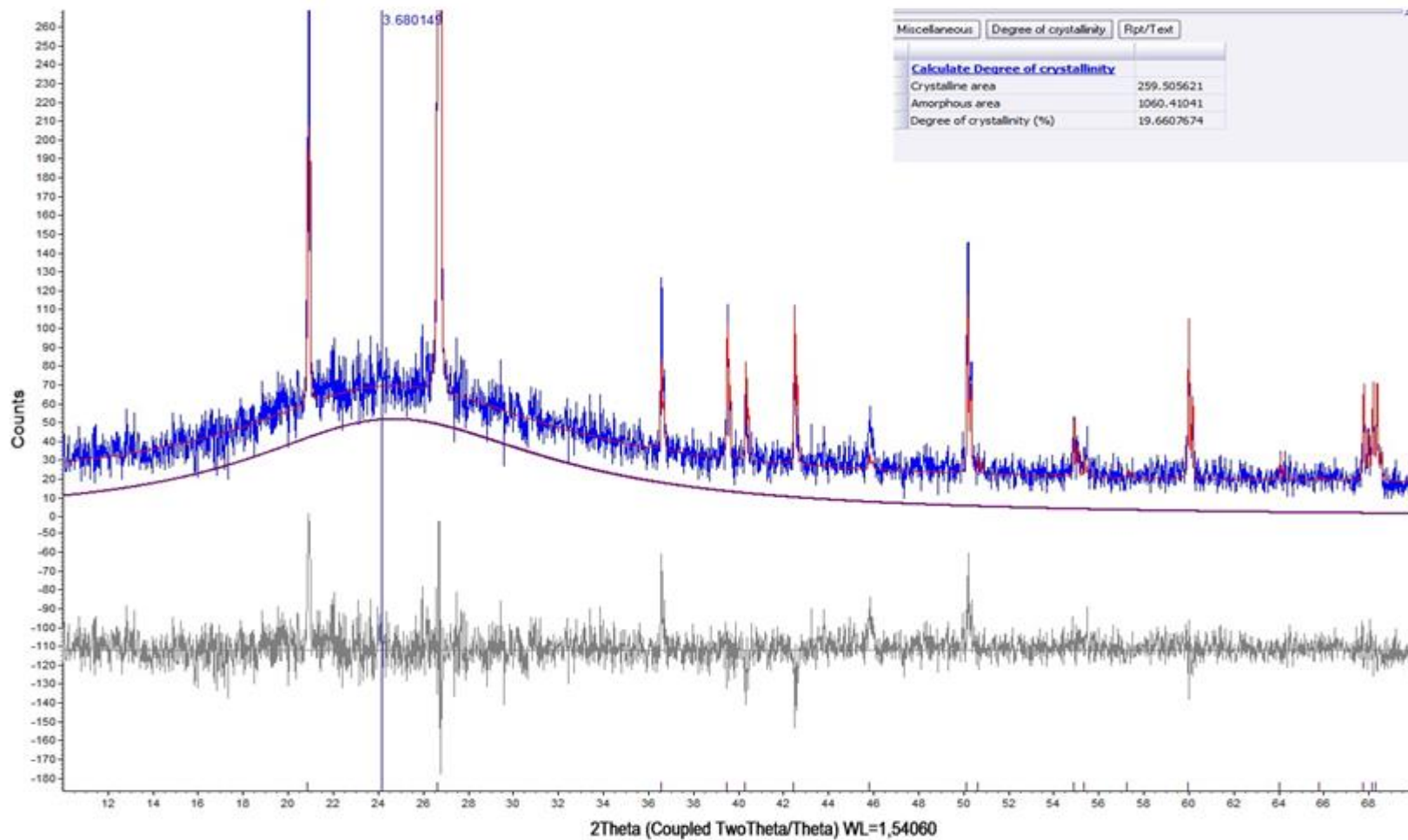
| Mezclas Cuarzo-Vidrio | %Cristalinidad |       |       |              |      |                   |             |       |       |              |      |                   |
|-----------------------|----------------|-------|-------|--------------|------|-------------------|-------------|-------|-------|--------------|------|-------------------|
|                       | Slit 0,5 mm    |       |       |              |      |                   | Slit 2,5 mm |       |       |              |      |                   |
|                       | 1              | 2     | 3     | $\bar{x}$    | S    | Valor t calculado | 1           | 2     | 3     | $\bar{x}$    | S    | Valor t calculado |
| <b>20%Q</b>           | 21,18          | 23,50 | 19,62 | <b>21,43</b> | 1,95 | <b>1,27</b>       | 19,65       | 17,78 | 21,50 | <b>19,64</b> | 1,86 | 0,34              |
| <b>40%Q</b>           | 37,59          | 37,01 | 37,82 | <b>37,30</b> | 0,42 | <b>11,13</b>      | 38,68       | 35,75 | 37,80 | <b>37,41</b> | 1,50 | 2,99              |
| <b>60%Q</b>           | 64,42          | 63,54 | 61,17 | <b>63,04</b> | 1,68 | <b>3,13</b>       | 60,32       | 58,09 | 66,33 | <b>61,58</b> | 4,26 | 0,64              |
| <b>80%Q</b>           | 80,71          | 84,45 | 78,41 | <b>81,19</b> | 3,05 | <b>0,68</b>       | 84,31       | 80,57 | 84,72 | <b>83,20</b> | 2,29 | 2,42              |

### 3.4. Análisis de cristalinidad en mezclas Micronizadas y prueba t-student

| Mezclas Cuarzo-Vidrio | %Cristalinidad |       |       |              |      |                   |             |       |       |              |      |                   |
|-----------------------|----------------|-------|-------|--------------|------|-------------------|-------------|-------|-------|--------------|------|-------------------|
|                       | Slit 0,5 mm    |       |       |              |      |                   | Slit 2,5 mm |       |       |              |      |                   |
|                       | 1              | 2     | 3     | $\bar{x}$    | S    | Valor t calculado | 1           | 2     | 3     | $\bar{x}$    | S    | Valor t calculado |
| <b>20%Q</b>           | 20,84          | 21,35 | 19,27 | <b>20,48</b> | 1,08 | <b>0,48</b>       | 17,86       | 17,69 | 19,26 | <b>18,27</b> | 0,86 | <b>1,73</b>       |
| <b>40%Q</b>           | 38,47          | 38,78 | 40,89 | <b>39,38</b> | 1,32 | <b>0,38</b>       | 37,06       | 38,49 | 37,02 | <b>37,52</b> | 0,84 | <b>2,48</b>       |
| <b>60%Q</b>           | 59,01          | 59,80 | 59,48 | <b>59,43</b> | 0,40 | <b>0,43</b>       | 59,12       | 61,39 | 63,69 | <b>61,40</b> | 2,29 | <b>1,40</b>       |
| <b>80%Q</b>           | 79,94          | 78,95 | 79,80 | <b>79,56</b> | 0,54 | <b>0,56</b>       | 82,27       | 78,67 | 79,80 | <b>80,24</b> | 1,84 | <b>0,24</b>       |

En las tabla 3.2, 3.3 y 3.4, se observan los resultados de los análisis de cristalinidad en las 4 mezclas cuarzo-vidrio, realizadas por triplicado y para cada slit. A la derecha de las tres repeticiones se encuentran los promedios y sus desviaciones estándar, utilizadas para calcular la t-student. Al comparar las t calculada de cada tipo de molienda con los dos slits se observó que los mejores resultados se obtienen utilizando micronización como tipo de molienda y slit de 0.5 mm, ya que con estas condiciones se tiene las menores t-calculadas y desviaciones estándar más bajas. Al comparar los valores t- calculados con el t-tabulado al 95% de confianza, con 2 grados de libertad que es igual a 4.30, se observa que ninguno de los valores de t calculados se encuentran por encima de ese valor, por lo tanto, se confirma que no existen diferencias significativas entre el valor de cristalinidad tomado como verdadero y el valor experimental obtenido.

En la Figura 3.4 se encuentra el difractograma con una de las modelaciones realizadas en una mezcla que contiene 20% de cuarzo y 80% de vidrio la imagen tiene varios aumentos sobre la parte de la fase amorfa para poder observar de mejor manera la refinación que se realizó de la parte amorfa, en la ventana superior derecha encontramos la ventana que nos indica el total de área cristalina calcula el total del área para la fase amorfa y el respectivo porcentaje de cristalinidad se observa que el porcentaje de cristalinidad calculado es de 19.66%. El difractograma experimental se encuentra representado en color azul mientras que la modelación corresponde a la modelación del difractograma. En el eje y se encuentran las cuentas mientras que en el eje x corresponden a los ángulos de barrido. En el Anexo 5 se encuentran los difractogramas con las cuantificaciones de las cuatro mezclas cuarzo vidrio preparadas con micronización y con el slit de 0.5 mm.



**Figura 3.4. Difractograma y Cálculo del Porcentaje de Cristalinidad en la mezcla 20% Cuarzo 80% Vidrio**

En el difractograma de la mezcla que contiene 80% de vidrio se observó la modelación de la fase amorfa que es representada con la línea curva de color morado, el programa mediante los cálculos diferenciales obtuvo el área bajo la curva de la fase amorfa y la comparó con el área total de las cuentas registradas obteniéndose de esa manera el porcentaje de cristalinidad que contiene esa mezcla. El porcentaje de cristalinidad que se registró en esta mezcla fue de 19.66%. El valor teórico de cristalinidad que debería tener esta mezcla es del 20%. De igual manera en las otras mezclas se obtuvo valores muy cercanos al esperado, evidenciando, que el método es capaz de obtener los porcentajes de cristalinidad en mezclas cuarzo vidrio.

### **3.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO**

Una vez que se encontraron las mejores condiciones de molienda y slit se procedió a la validación del método, a continuación se detallan los resultados obtenidos. El primer paso que se realizó fue la determinación del límite de detección y el límite de cuantificación, para lo que se realizaron 10 mediciones del blanco, se podría haber utilizado tanto el cuarzo como el vidrio puros, para nuestro caso se utilizó vidrio puro como blanco. Los resultados de los análisis de cristalinidad se encuentran en la Tabla 3.5. La bibliografía indica que el límite de detección se calcula multiplicando la desviación estándar del blanco multiplicada por tres, mientras que el límite de cuantificación es igual a diez veces la desviación estándar del blanco[22].

**Tabla 3.5.Límite de detección y límite de cuantificación**

| <b>Medida</b>                   | <b>%Cristalinidad</b> |
|---------------------------------|-----------------------|
|                                 | <b>Blanco</b>         |
| 1                               | 0,57                  |
| 2                               | 0,42                  |
| 3                               | 0,46                  |
| 4                               | 0,50                  |
| 5                               | 0,43                  |
| 6                               | 0,60                  |
| 7                               | 0,43                  |
| 8                               | 0,45                  |
| 9                               | 0,53                  |
| 10                              | 0,44                  |
| <b>Promedio</b>                 | <b>0,48</b>           |
| <b>Desviación estándar</b>      | <b>0,06</b>           |
| <b>Límite de Detección</b>      | <b>0,19%</b>          |
| <b>Límite de Cuantificación</b> | <b>0,6%</b>           |

Tanto el límite de detección como el de cuantificación son bajos, por lo tanto el blanco utilizado es adecuado para los análisis de cristalinidad. Además en el difractograma, no se observaron cuentas que puedan interferir en el análisis de las mezclas cuarzo vidrio.

Para las mezclas cuarzo-vidrio: 20, 40, 60, 80 %P/P. Los parámetros que se validaron fueron: la precisión y la exactitud del método por difracción de rayos X, para lo que se realizó un análisis de varianza (ANOVA). Con las mejores condiciones de análisis, obtenidas en el desarrollo del método, se realizó el análisis de cristalinidad en las 4 mezclas cuarzo-vidrio por triplicado y durante 5 días consecutivos obteniéndose los resultados detallados en la Tabla 3.6.



**Tabla 3.6. Análisis de Cristalinidad en mezclas cuarzo vidrio por triplicado durante 5 días**

| Conc. Teórica de Cristalinidad (%) | Rep | DÍA 1     |          | DÍA 2     |          | DÍA 3     |          | DÍA 4     |          | DÍA 5     |          |
|------------------------------------|-----|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
|                                    |     | Respuesta | Promedio | Respuesta | Promedio | Respuesta | Promedio | Respuesta | Promedio | Respuesta | Promedio |
| 20%                                | 1   | 20,45     | 20,19    | 20,05     | 20,12    | 19,76     | 20,02    | 19,36     | 19,87    | 20,66     | 20,45    |
|                                    | 2   | 20,30     |          | 20,19     |          | 20,53     |          | 20,12     |          | 20,14     |          |
|                                    | 3   | 19,81     |          | 20,12     |          | 19,77     |          | 20,15     |          | 20,55     |          |
| 40%                                | 1   | 39,19     | 39,51    | 40,18     | 39,98    | 38,66     | 38,80    | 39,64     | 39,66    | 38,96     | 39,22    |
|                                    | 2   | 39,89     |          | 39,98     |          | 38,81     |          | 39,80     |          | 38,40     |          |
|                                    | 3   | 39,44     |          | 39,79     |          | 38,94     |          | 39,54     |          | 40,31     |          |
| 60%                                | 1   | 59,13     | 59,22    | 59,00     | 59,45    | 58,64     | 58,87    | 59,35     | 59,01    | 60,30     | 60,34    |
|                                    | 2   | 59,36     |          | 59,88     |          | 58,85     |          | 58,72     |          | 58,90     |          |
|                                    | 3   | 59,18     |          | 59,46     |          | 59,13     |          | 58,96     |          | 61,84     |          |
| 80%                                | 1   | 80,19     | 79,99    | 80,28     | 80,61    | 78,81     | 79,62    | 79,65     | 79,93    | 80,24     | 79,33    |
|                                    | 2   | 80,14     |          | 81,48     |          | 80,33     |          | 80,36     |          | 78,74     |          |
|                                    | 3   | 79,63     |          | 80,08     |          | 79,72     |          | 79,77     |          | 79,00     |          |

De los análisis de cristalinidad de la Tabla 3.6, se calcularon los promedios de las tres repeticiones de cada día, para luego proceder con el análisis de varianza y obtener la precisión de repetibilidad y reproducibilidad del método.

### 3.2.1 PRECISIÓN DEL MÉTODO

Los resultados de los cálculos correspondientes para la evaluación de la precisión del método se encuentran reportados en la Tabla 3.7 las fórmulas utilizadas para calcular cada uno de estos factores se encuentran en el Anexo 3

**Tabla 3.7. Análisis de Varianza y Prueba de Fisher**

|                                   | Repetibilidad    |                  |       |              | Reproducibilidad                   |                  |                             |       |              |             |
|-----------------------------------|------------------|------------------|-------|--------------|------------------------------------|------------------|-----------------------------|-------|--------------|-------------|
| %<br>Cristalino                   | SDC <sub>W</sub> | DCM <sub>W</sub> | Sr    | %CVr         | SDC <sub>B</sub>                   | DCM <sub>B</sub> | S <sub>L</sub> <sup>2</sup> | SR    | %CVR         | Prueba<br>F |
| 20                                | 1,175            | 0,117            | 0,343 | 1,714        | 0,546                              | 0,136            | 0,006                       | 0,343 | 1,714        | 1,162       |
| 40                                | 2,329            | 0,233            | 0,483 | 1,207        | 2,401                              | 0,600            | 0,122                       | 0,498 | 1,245        | 2,575       |
| 60                                | 5,065            | 0,506            | 0,712 | 1,186        | 4,071                              | 1,018            | 0,170                       | 0,732 | 1,220        | 2,012       |
| 80                                | 4,083            | 0,408            | 0,639 | 0,799        | 2,772                              | 0,693            | 0,095                       | 0,646 | 0,807        | 1,699       |
| <b>Precisión de Repetibilidad</b> |                  |                  |       | <b>1,23%</b> | <b>Reproducibilidad Intermedia</b> |                  |                             |       | <b>1,25%</b> |             |

Se puede observar que la desviación estándar de repetibilidad es muy similar a la de reproducibilidad, esto se debe a que el análisis por difracción de rayos X no se ve mayormente afectado por las condiciones ambientales de temperatura ni de presión por lo tanto no se tendrá mayor variación ni entre grupos ni dentro del grupo, además el coeficiente de variación de todos los niveles es menor a 2% lo cual indica que la precisión del método es adecuada y aceptable. Los resultados también demuestran que las condiciones establecidas en el método no presentan variaciones que afecten las mediciones.

En la prueba de Fisher al comparar los valores obtenidos, con el valor F tabulado que al 95% de confianza con grados de libertad  $v_1=5$  y  $v_2=10$  es igual a 3,478; se observó que ninguno de los valores F calculados son mayores al tabulado indicándonos que no hay diferencias significativas entre los resultados obtenidos entre grupos.

### 3.2.2.EXACTITUD DEL MÉTODO

Para la determinación de la exactitud del método se utilizó la prueba t-student, se compararon los promedios de las tres repeticiones de los 5 días y se evaluó si hay diferencia significativa entre el valor teórico y el valor experimental, además se calculó el porcentaje de recuperación. Los resultados se encuentran detallados Tabla 3.8.

**Tabla 3.8. Porcentaje de recuperación y Prueba t-Student**

| Mezcla<br>cuarzo-<br>vidrio | Promedios |          |          |          |       | Valor T n=5 95% t=2,78 |                |                    |                      |
|-----------------------------|-----------|----------|----------|----------|-------|------------------------|----------------|--------------------|----------------------|
|                             | Día<br>1  | Día<br>2 | Día<br>3 | Día<br>4 | Día 5 | $\bar{x}$              | D.<br>Estándar | % Recupe<br>ración | Valor t<br>calculado |
| 20%Q                        | 20,19     | 20,12    | 20,02    | 19,87    | 20,45 | 20,13                  | 0,21           | 100,65             | 1,35                 |
| 40%Q                        | 39,51     | 39,98    | 38,67    | 39,66    | 39,22 | 39,41                  | 0,49           | 98,53              | 2,67                 |
| 60%Q                        | 59,22     | 59,45    | 58,87    | 59,01    | 60,34 | 59,38                  | 0,58           | 98,97              | 2,39                 |
| 80%Q                        | 79,99     | 80,61    | 79,62    | 79,93    | 79,33 | 79,90                  | 0,48           | 99,88              | 0,48                 |
| Promedio                    |           |          |          |          |       |                        | 0,44           | 99,51              |                      |

Al comparar los resultados de las t calculadas con el valor t tabulado, que con 4 grados de libertad al 95% de confianza es igual a 2,78 este valor lo encontramos en la Tabla t de Student del Anexo 3. Por lo tanto se puede asegurar que no hay diferencia significativa entre los valores obtenidos y los valores teóricos esperados por lo tanto se puede asegurar que las diferencias se deben únicamente a errores aleatorios y están libres de errores sistemáticos. Finalmente se determinó que los porcentajes de recuperación están entre 95-105% en todos los casos de las mezclas cuarzo-vidrio. El método para el análisis de cristalinidad por difracción de rayos X es exacto. La declaración del método validado se realizó mediante un resumen de validación, que recoge todas las características del método, resume los parámetros determinados y presenta los criterios de aceptación y rechazo. En la Tabla 3.9 se encuentra el resumen de la validación para el análisis de cristalinidad.

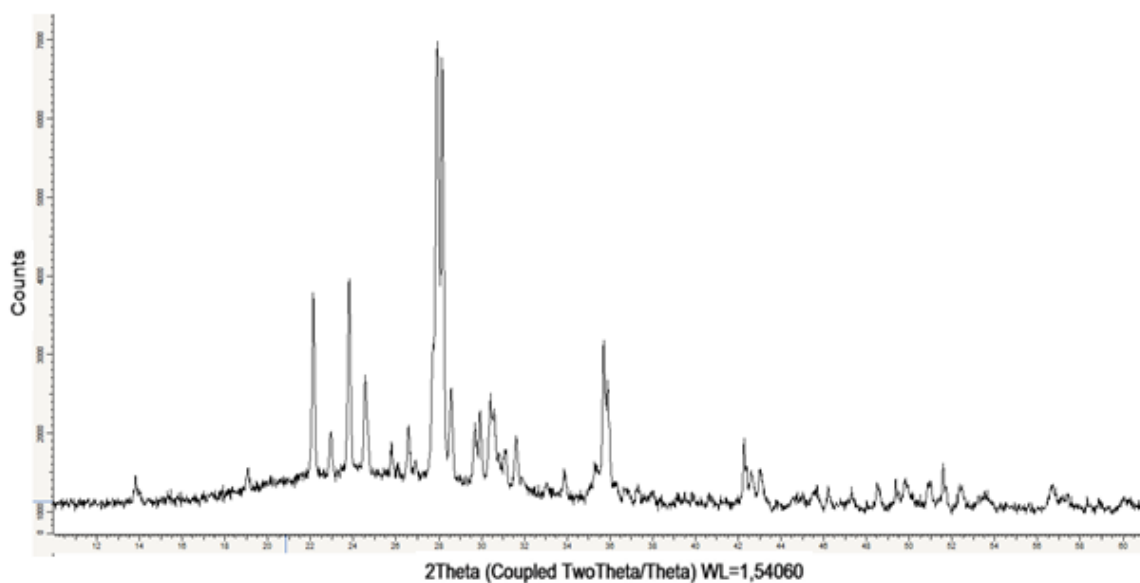
**Tabla 3.9. RESUMEN DE VALIDACIÓN**

|   |   |       |                      |                  |                             |               |
|---|---|-------|----------------------|------------------|-----------------------------|---------------|
| Método  | Análisis de Cristalinidad por Difracción de rayos X |       |                      |                  |                             |               |
| Analito   | Cristalinidad                                       |       |                      |                  |                             |               |
| Matriz  | Mezclas Cuarzo-Vidrio                               |       |                      |                  |                             |               |
| LÍMITES   |   |       |                      |                  |                             |               |
| Limite  |   |       |                      | Valor            |                             |               |
| Detección   |   |       |                      | 0.19%            |                             |               |
| Cuantificación  |   |       |                      | 0,60%            |                             |               |
| PRECISIÓN Y EXACTITUD   |   |       |                      |                  |                             |               |
| Nivel   | Repetibilidad                                       |       | Precisión Intermedia |                  | Exactitud                   |               |
|   | Sr  | %CVr  | SR                   | %CVR             | t Student                   | %Recuperación |
| 20%   | 0,343   | 1,714 | 0,343                | 1,714            | 1,35                        | 100,65        |
| 40%   | 0,483   | 1,207 | 0,498                | 1,245            | 2,67                        | 98,53         |
| 60%   | 0,712   | 1,186 | 0,732                | 1,220            | 2,39                        | 98.97         |
| 80%   | 0,639   | 0,799 | 0,646                | 0,807            | 0,48                        | 99,88         |
| CRITERIOS DE ACEPTACIÓN   |   |       |                      |                  |                             |               |
|   | %CVr máximo   | 2%    | %CVR máximo          | 20 %             | Valor t máximo tabulado n=5 | 2.78          |
| El método <i>Análisis de cristalinidad por Difracción de rayos X</i> se declara validado para mezclas cuarzo-vidrio con las características descritas |   |       |                      |                  |                             |               |
| Fecha   |   |       |                      | 6/12/2013        |                             |               |
| Responsable   |   |       |                      | Gabriel Vizcaíno |                             |               |

Nota: La selectividad y especificidad del método son parámetros que no necesitaron ser validados debido a que se realizaron mezclas puras en las que no se obtienen interferencias significativas, además el software empleado en este método proporciona una identificación prácticamente inequívoca de los componentes analizados.

### 3.3. DETERMINACIÓN DE CRISTALINIDAD EN CENIZAS VOLCÁNICAS DEL VOLCÁN TUNGURAHUA

Las 5 muestras de cenizas volcánicas analizadas en este trabajo pertenecen al volcán Tungurahua, su muestreo fue realizado por el instituto geofísico de la Escuela Politécnica Nacional. Las condiciones con las que se corrieron y analizaron las muestras de ceniza fueron las mismas con las que se hizo la validación. Los difractogramas obtenidos de las muestras de ceniza, muestran sus cuentas principales en  $27,8^\circ$  y  $28,2^\circ$  que son las de mayor intensidad llegando a aproximadamente 7000 cuentas [19]. Uno de los difractogramas obtenidos se muestra en la Figura 3.5.



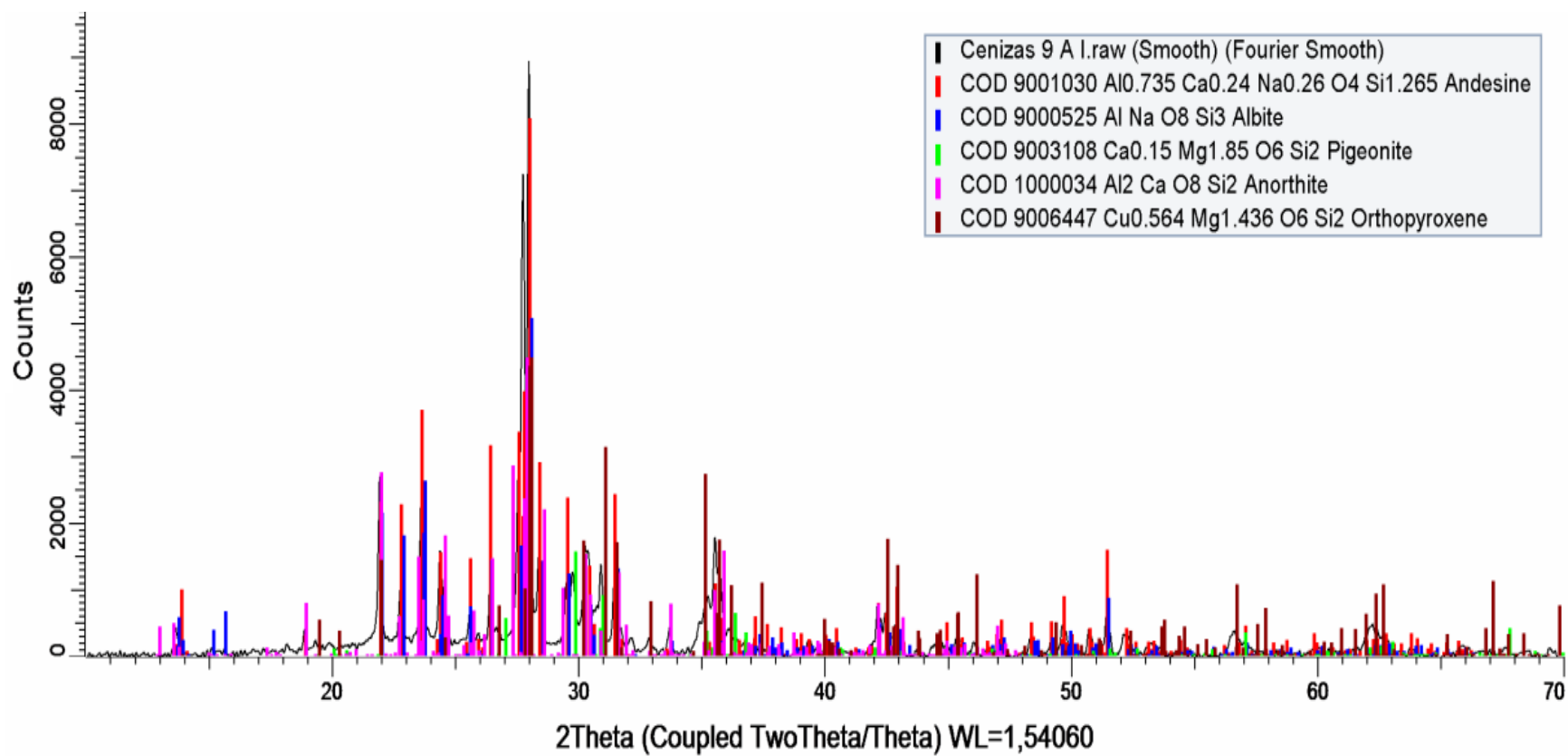
**Figura 3.5. Difractograma Ceniza Volcán Tungurahua Muestra 9A**

### 3.3.1.IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS EN MUESTRAS DE CENIZA VOLCÁNICA

La identificación de las fases cristalinas en cenizas es compleja, debido a que sus difractogramas presentan gran cantidad de ruido de fondo, además contienen varias fases cristalinas y amorfas dificultando la identificación. En la Figura 3.5 se puede observar claramente que en el rango comprendido entre 14-30° se encuentra una fase amorfa que hace que aumenten las cuentas formándose una montaña característica de materiales con fases amorfas. Las 5 muestras de ceniza fueron identificadas por separado siguiendo los mismos pasos indicados en el capítulo 2 y se encontró que las 5 contienen los minerales detallados en la Tabla 3.10.

**Tabla 3.10. Minerales identificados en las cenizas del volcán Tungurahua**

| Mineral       | Estructura                                   |
|---------------|--|
| Andesita      | $Al_{0.735}Ca_{0.241}Na_{0.26}O_4Si_{1.265}$ |
| Albita        | $AlNaO_8Si_3$                                |
| Anortita      | $AlCaO_4Si$                                  |
| Pigeonita     | $Ca_{0.15}Mg_{1.85}Si_2O_6$                  |
| Orto-Piroxeno | $Cu_{0.564}Mg_{1.436}O_6Si_2$                |



**Figura 3.6. Identificación de las fases cristalinas de ceniza volcán Tungurahua muestra 9A**

En la Figura 3.6 se muestra la identificación de las fases cristalinas, como se puede observar todas las cuentas fueron identificadas mediante los patrones de la biblioteca COD de Bruker, cada una de las fases tiene un color asignado. En el recuadro superior derecho se muestra cada una de las fases identificadas con su respectivo código COD, en el Anexo 6 se encuentran cada una de las identificaciones de las 5 muestras de ceniza.

La andesita, albita y anortita son minerales pertenecientes a un mismo grupo de minerales conocidas como plagioclasas, son los minerales característicos su presencia en muchas rocas y suelos de procedencia ígnea. Estos tres minerales son los que más cuentas coinciden con respecto a su intensidad y ubicación en los difractogramas de las cenizas identificados. Presentan sus cuentas principales y de mayor intensidad entre  $26^\circ$  y  $28^\circ$ .

La pigeonita es un mineral común en las rocas volcánicas silíceas formadas por enfriamiento rápido de cenizas volcánicas perteneciente al grupo de los piroxenos suele presentar un color negro o marrón verdoso sus cuentas principales están ubicadas en  $29^\circ$  y  $31^\circ$ . El ortopiroxeno es un mineral perteneciente al grupo de piroxenos cristalizados en el sistema ortorrómbico. Suele tener colores rosas o verdes pálidos. Sus cuentas principales están ubicadas en  $31,2^\circ$  y  $35^\circ$ .



### **3.3.2. ANÁLISIS DE CRISTALINIDAD EN CENIZAS VOLCÁNICAS POR EL MÉTODO DE RIETVELD**

Para realizar el análisis de cristalinidad y cuantificación de las fases cristalinas identificadas, se siguieron los mismos pasos que en los análisis de cristalinidad de las mezclas cuarzo vidrio. La única diferencia al momento de realizar el refinamiento o modelación del difractograma de las cenizas es que estas son sustancias policristalinas, es decir, contienen más fases cristalinas que las mezclas cuarzo vidrio, pero el principio no cambia ya que el programa mediante los cálculos diferenciales mencionados en la parte teórica, realizó el refinamiento completo de todo el difractograma y mediante la sumatoria total del área calculada de cada una de las fases cristalinas y la comparación con el área de la fase amorfa, obtuvo el porcentaje de cristalinidad de las muestras.

Después de la identificación de cada una de las fases cristalinas de las 5 muestras de ceniza se realizó el refinamiento del difractograma de cada una de las cenizas utilizando el programa TOPAS 4.2. En las Figuras: 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11 se exponen cada una de los refinamientos de los difractogramas de las 5 cenizas y su respectivo porcentaje de cristalinidad.

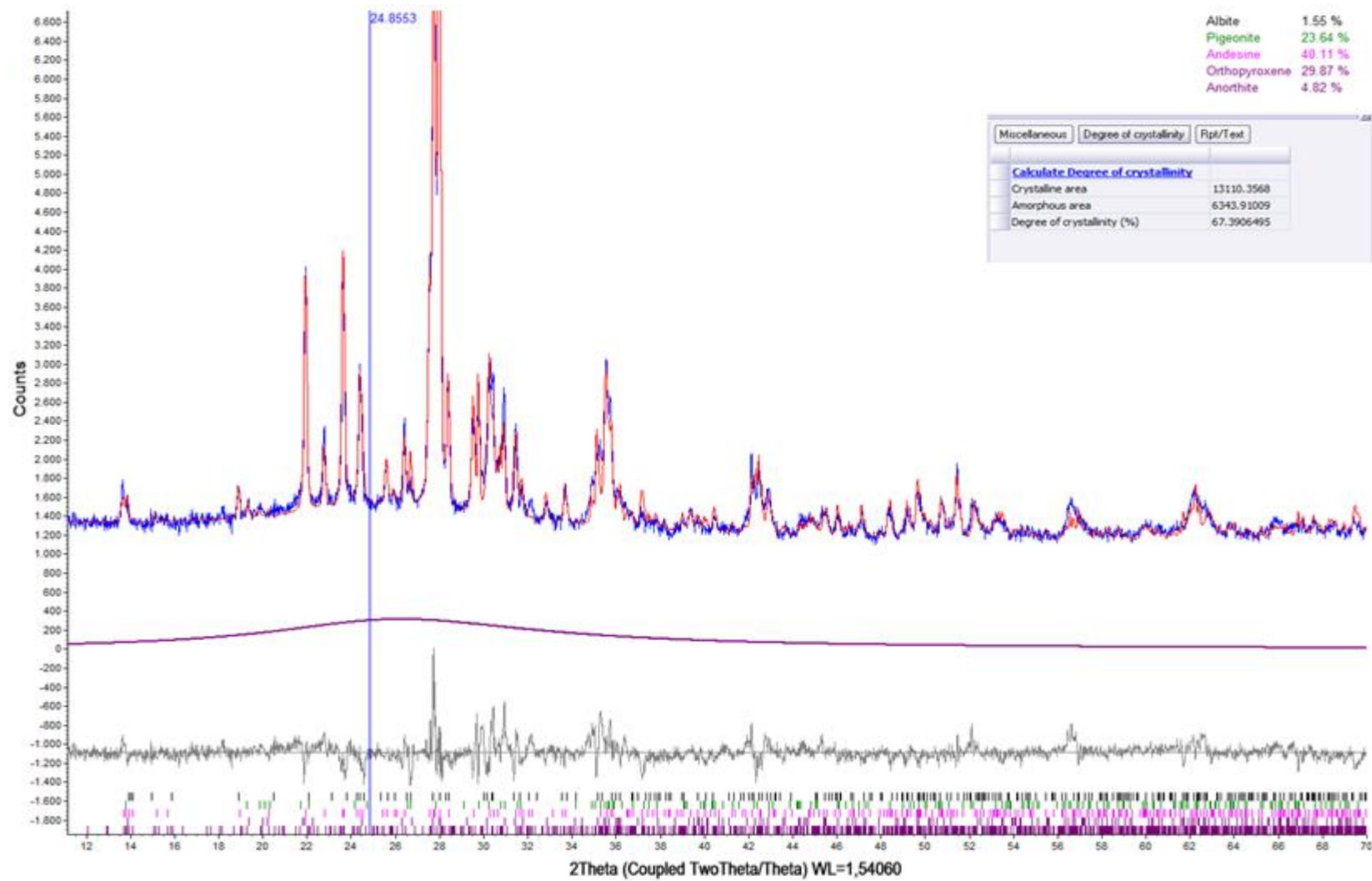


Figura 3.7. Refinamiento del difractograma de ceniza muestra 9A y porcentaje de cristalinidad

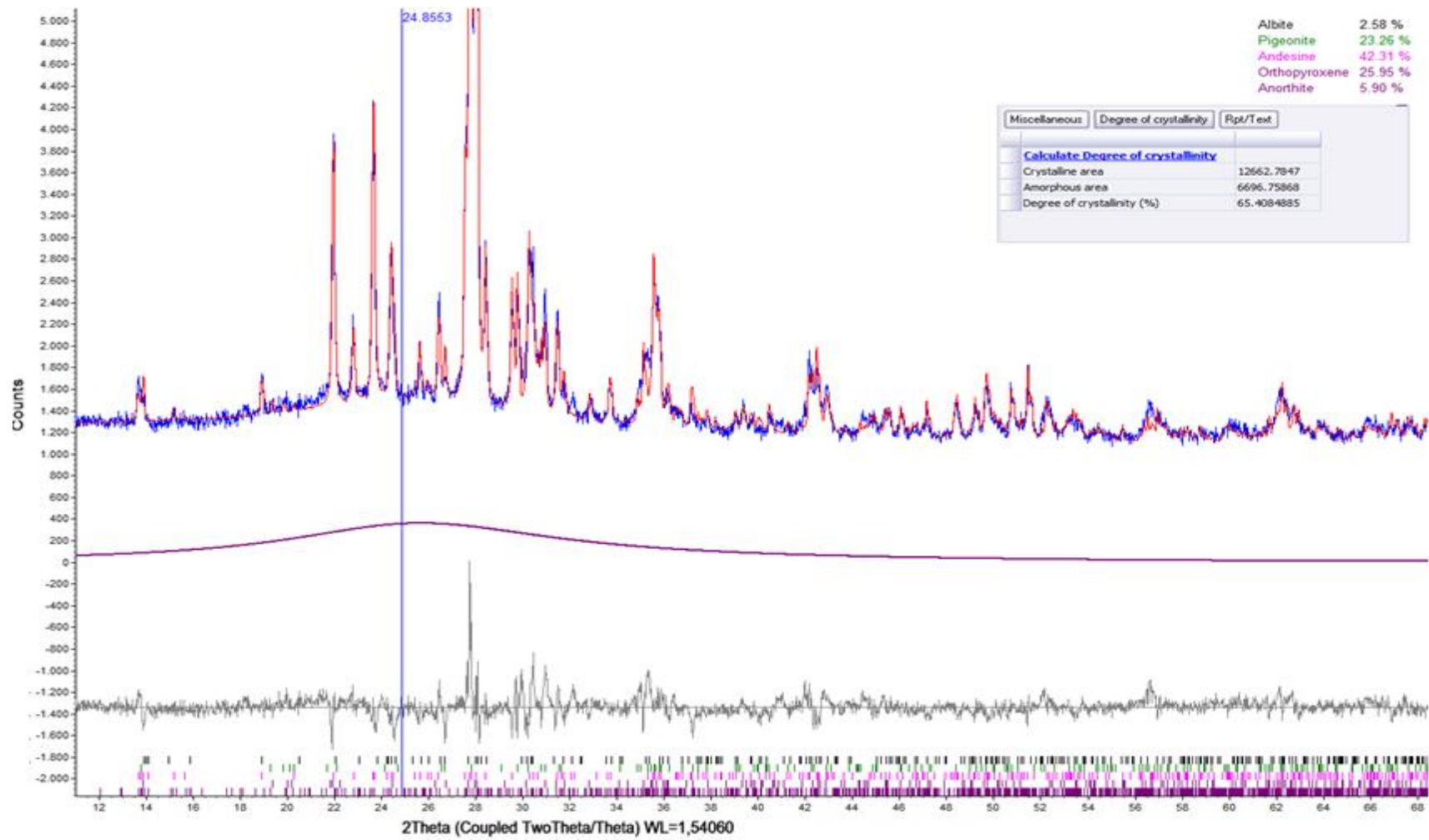


Figura 3.8. Refinamiento del difractograma de ceniza muestra 9B y porcentaje de cristalinidad

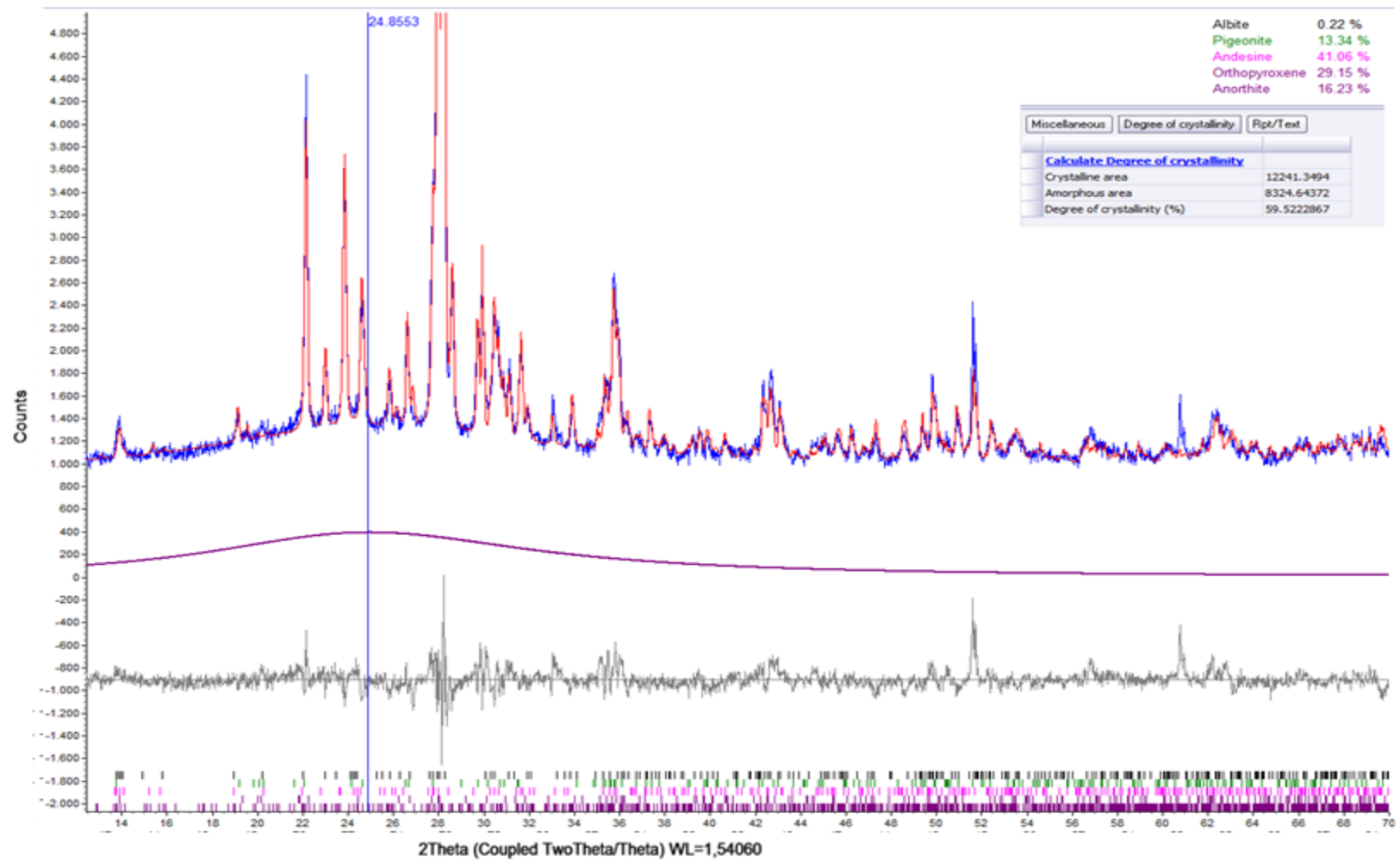


Figura 3.9. Refinamiento del difractograma de ceniza muestra 19 y porcentaje de cristalinidad

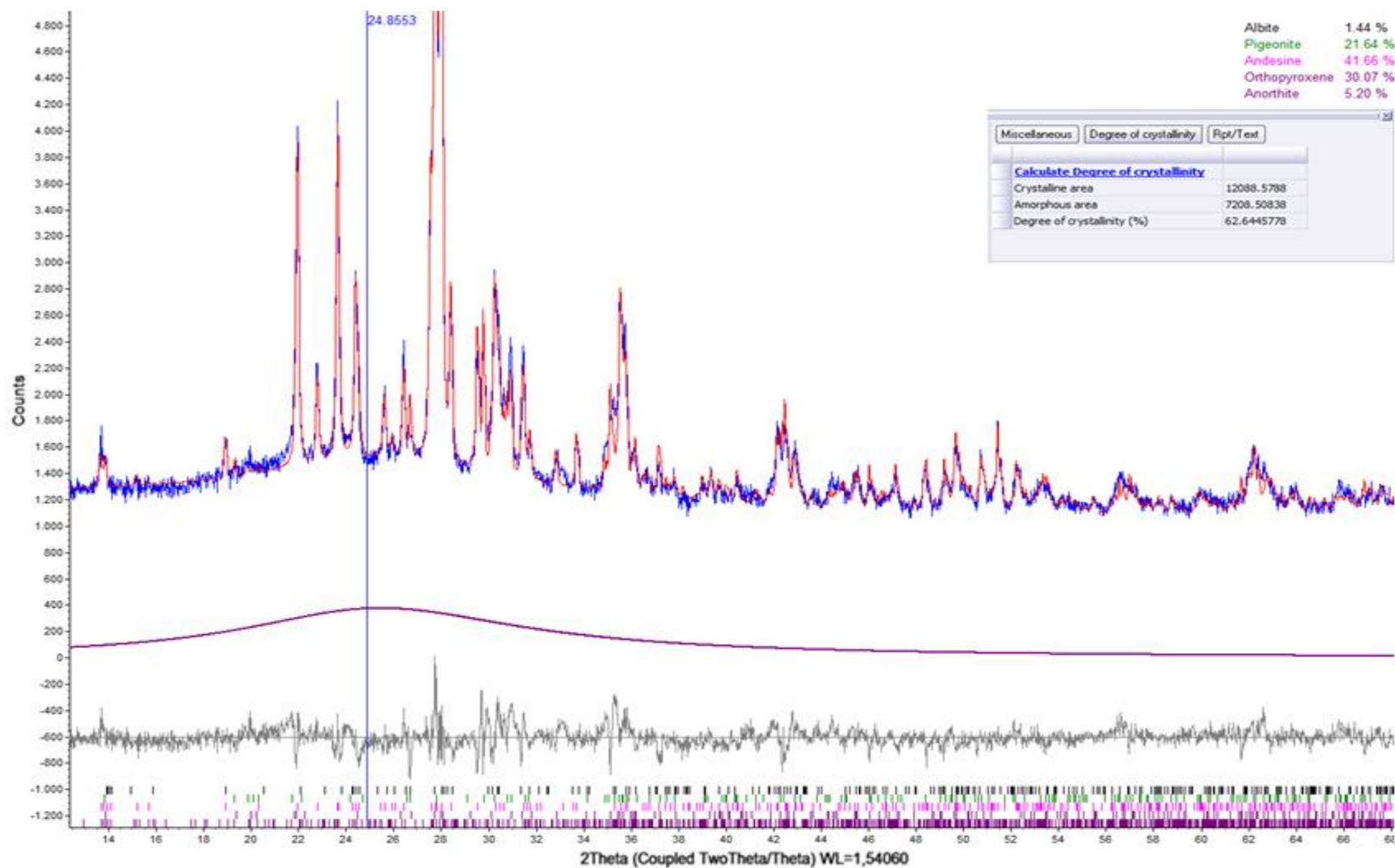


Figura 3.10. Refinamiento del Difractograma deceniza muestra 19B y porcentaje de cristalinidad

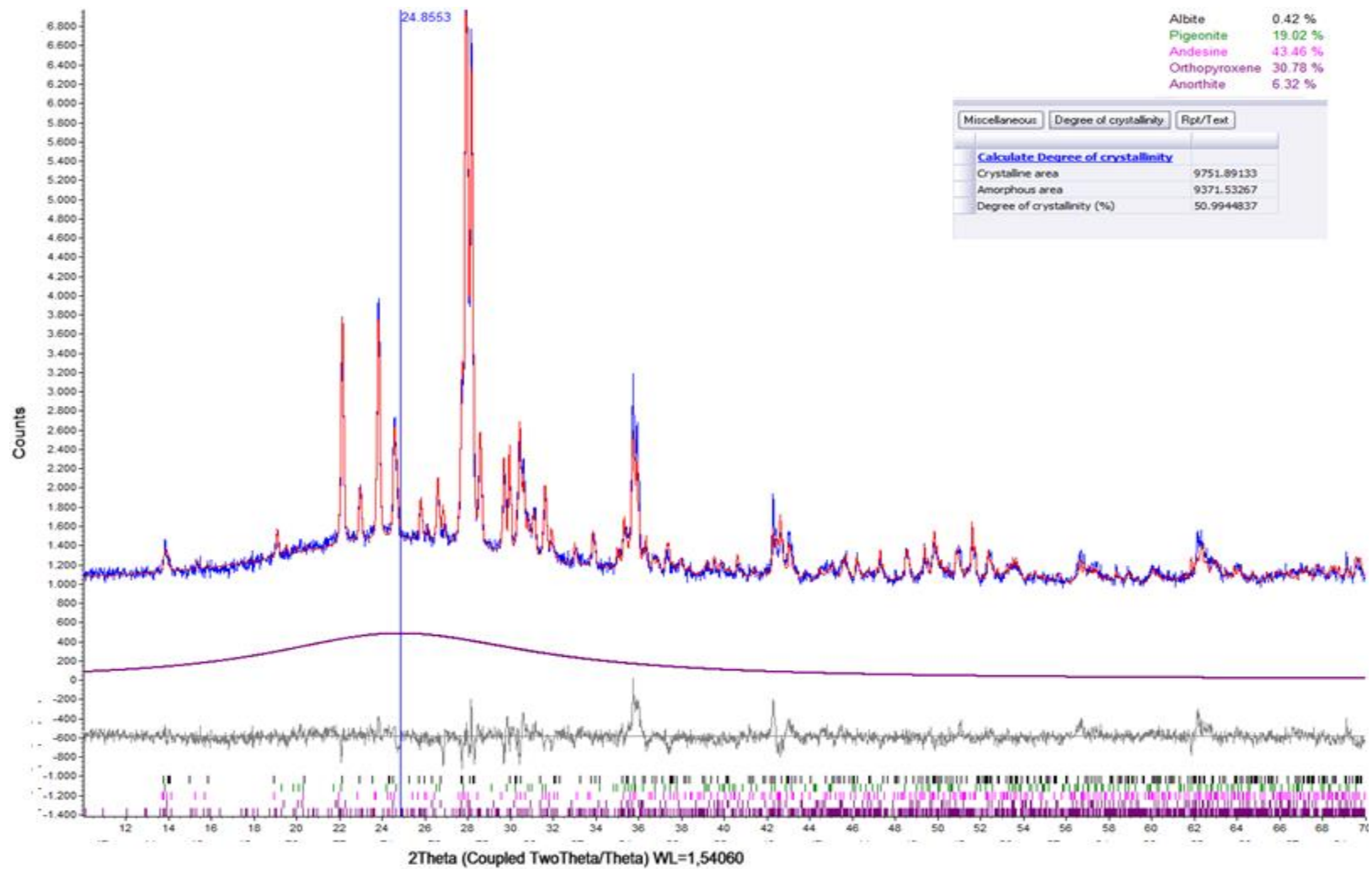


Figura 3.11. Refinamiento del difractograma deceniza muestra 20 y porcentaje de cristalinidad

En los refinamientos se muestran los difractogramas de cada una de las cenizas, en el eje y se muestran las cuentas mientras que en el eje x se observan los ángulos de barrido en el que se analizó la muestra. En color azul se muestra el difractograma experimental mientras que en color rojo se muestra el modelamiento del difractograma. Se observó que el punto de mayor intensidad de la fase amorfa se encuentra alrededor de  $24,8^\circ$ . La cuantificación de las fases cristalinas identificadas se muestra en la parte superior derecha. El porcentaje de cristalinidad fue calculado comparando el área cristalina y el área amorfa. Se realizaron análisis de cristalinidad por triplicado utilizando el método de Rietveld de cada una de las cenizas los resultados se muestran en la Tabla 3.11.

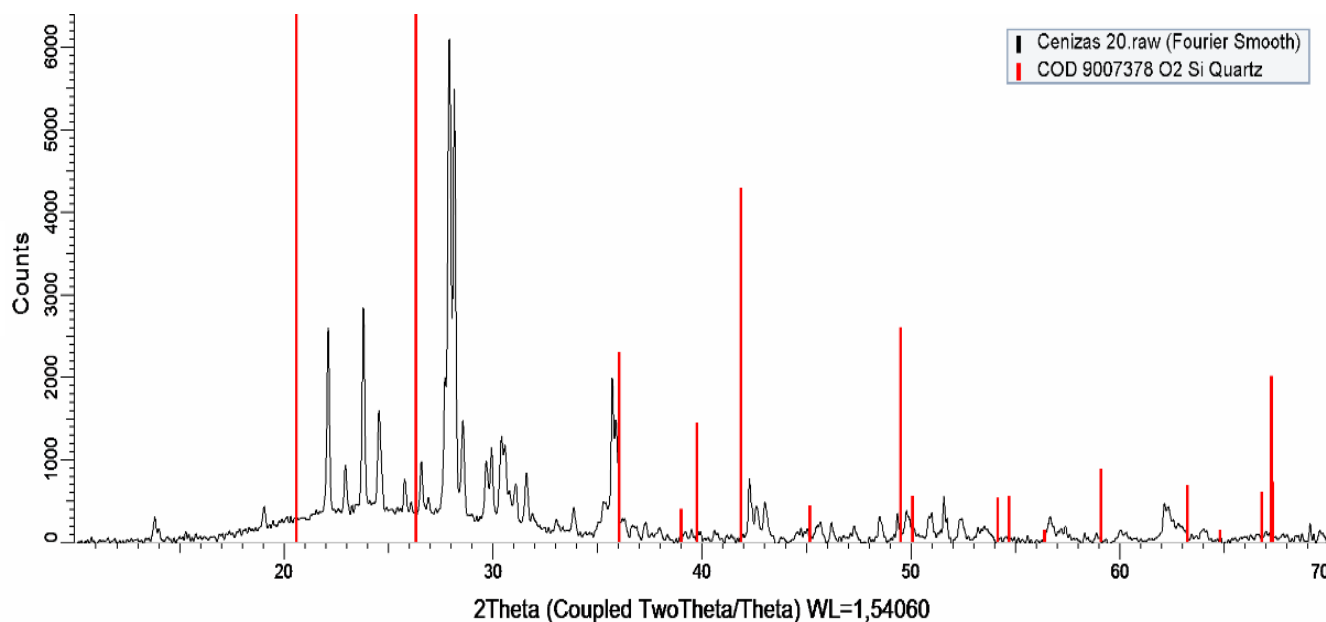
**Tabla 3.11. Cristalinidad cenizas volcán Tungurahua método de Rietveld**

| Muestra | %Cristalino |       |       | $\bar{X}$ | D.<br>Estándar |
|---------|-------------|-------|-------|-----------|----------------|
|         | 1           | 2     | 3     |           |                |
| 9A      | 67,39       | 70,18 | 69,97 | 69,18     | 1,55           |
| 9B      | 65,41       | 62,98 | 63,50 | 63,96     | 1,28           |
| 19      | 59,52       | 58,68 | 61,97 | 60,06     | 1,71           |
| 19B     | 62,64       | 63,55 | 61,66 | 62,62     | 0,95           |
| 20      | 50,99       | 49,07 | 52,05 | 51,04     | 1,99           |

### **3.3.3. ANÁLISIS DE CRISTALINIDAD EN CENIZAS VOLCÁNICAS POR EL MÉTODO DE ESTÁNDAR INTERNO**

El requisito más importante que debe cumplir este método es que las cuentas principales de mayor intensidad del estándar interno no tenga solapamientos de otras cuentas procedentes a la muestra, para comprobar que no hay solapamientos entre el estándar interno y la muestra se utilizó el software EVA en el que se comparó el difractograma de las

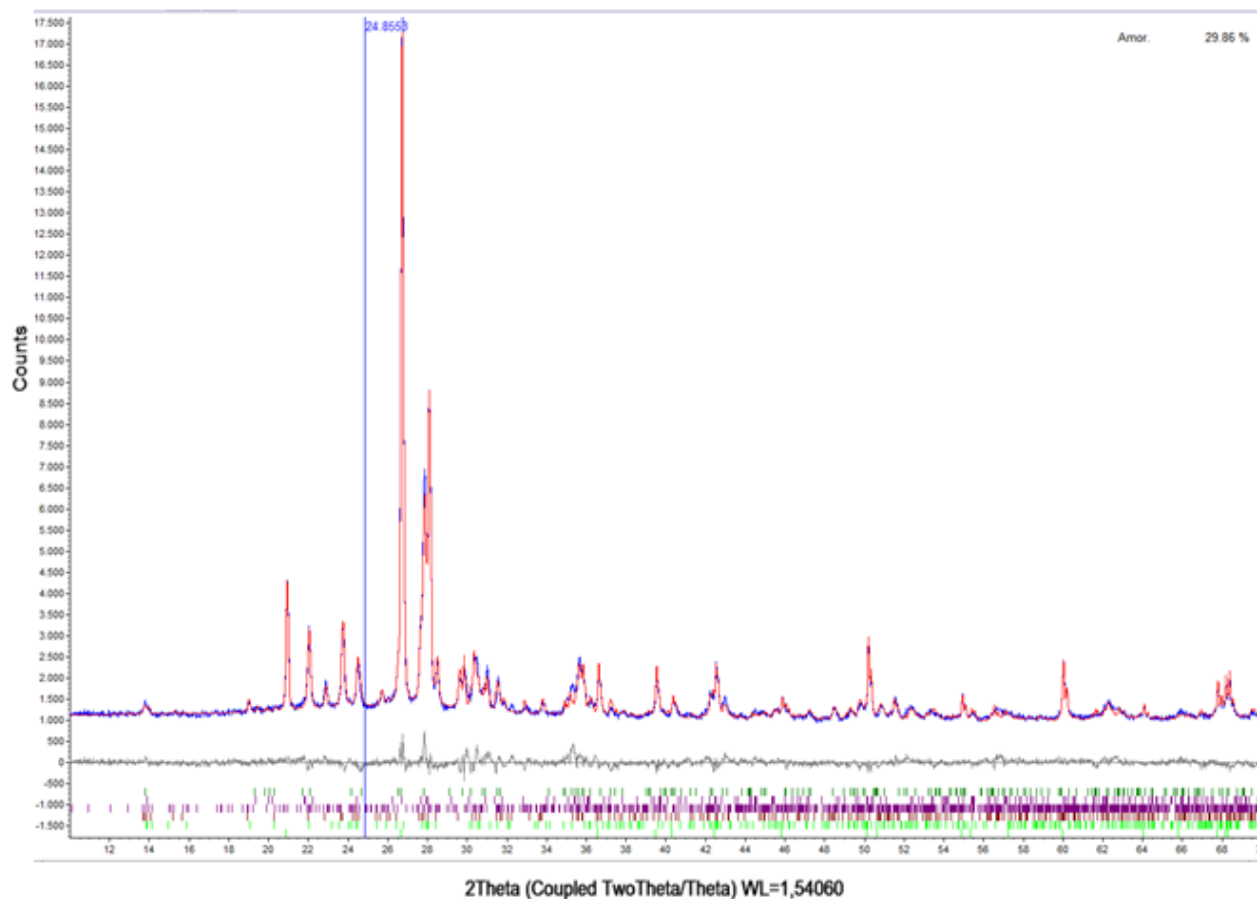
cenizas con respecto al patrón de cuarzo observándose que en  $26.5^\circ$  no se encuentra ningún pico de gran intensidad. En la Figura 3.12 se observa esta comparación.



**Figura 3.12. Difractograma de la muestra de ceniza 20 y patrón de Cuarzo**

Después de comprobar que el cuarzo utilizado como estándar interno es adecuado para el análisis de cristalinidad por este método de análisis. Se realizó el análisis de las mezclas cuarzo y ceniza. Se analizaron tres distintas mezclas de cuarzo y cenizas de concentración: 10, 20 y 30% de cuarzo. En la Figura 3.13 encontramos el modelamiento para el caso de la mezcla con 20% de cuarzo y 80% de ceniza 9A, que contiene aproximadamente 29,86% de material amorfo y 70,14% de material cristalino.





**Figura 3.13. Cuantificación del porcentaje de cristalinidad Muestra de ceniza 9 A con 20% de cuarzo- método de estándar interno**

En la tabla 3.12 se reportan los resultados obtenidos para las 5 muestras de ceniza volcánica utilizando el método de estándar interno, el programa TOPAS, para este método, reporta solamente la cantidad de material amorfo, se restó de 100% para obtener el porcentaje cristalino y poder realizar la comparación de los resultados con el método de Rietveld.

**Tabla 3.12. Cristalinidad cenizas volcán Tungurahua método de Estándar Interno**

| Muestra | %Amorfo |       |       | %Cristalino |       |       | $\bar{x}$<br>%Cristalino | D. Estándar |
|---------|---------|-------|-------|-------------|-------|-------|--------------------------|-------------|
|         | 10%Q    | 20%Q  | 30%Q  | 10%Q        | 20%Q  | 30%Q  |                          |             |
| 9A      | 31,61   | 29,86 | 32,94 | 68,39       | 70,14 | 67,06 | 68,53                    | 1,54        |
| 9B      | 34,70   | 31,11 | 34,10 | 65,30       | 68,89 | 65,90 | 66,70                    | 1,92        |
| 19      | 40,75   | 41,29 | 42,66 | 59,25       | 58,71 | 57,34 | 58,43                    | 0,98        |
| 19B     | 38,65   | 37,30 | 39,11 | 61,35       | 62,70 | 60,89 | 61,65                    | 0,94        |
| 20      | 48,66   | 45,59 | 47,73 | 51,34       | 54,41 | 52,27 | 52,67                    | 1,57        |

Es importante aclarar que al momento de realizar los análisis de cristalinidad utilizando el método de estándar interno, se debe indicar al software la cantidad de estándar que se pesó en nuestro caso en la ventana correspondiente la fase del cuarzo se encuentra un recuadro llamado “Wt% of spiked” en el que debemos colocar el porcentaje de estándar pesado. Para poder realizar la comparación de métodos se calculó la media y desviación estándar entre los tres valores reportados para cada muestra de ceniza. En la Tabla 3.13 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 3.13. Comparación del método de Rietveld (1) y Método de estándar interno (2)**

| Muestra | %Cristalinidad        |                  |                       |                  | PRUEBA    |        |
|---------|-----------------------|------------------|-----------------------|------------------|-----------|--------|
|         | $\bar{x}$<br>Método 1 | D.<br>Estándar 1 | $\bar{x}$<br>Método 2 | D.<br>Estándar 2 | t-student | Fisher |
| 9A      | 69,18                 | 1,55             | 68,53                 | 1,54             | 0,514     | 1,01   |
| 9B      | 63,96                 | 1,28             | 66,70                 | 1,92             | 2,050     | 2,26   |
| 19      | 60,06                 | 1,71             | 58,43                 | 0,98             | 1,425     | 3,01   |
| 19B     | 62,62                 | 0,95             | 61,65                 | 0,94             | 1,260     | 1,01   |
| 20      | 51,04                 | 1,99             | 52,67                 | 1,57             | 1,564     | 1,09   |

Al comparar los dos métodos se puede observar claramente que la desviación estándar, en ambos casos, es elevada esto se debe principalmente a la gran cantidad de cuentas y fases cristalinas que tienen las cenizas, lo que genera que el ruido de fondo aumente, dificultando el modelamiento del difractograma. Sin embargo para todos los casos se observó que no hay mayores diferencias entre el difractograma experimental obtenido y el difractograma calculado además todos los  $R_{PW}$  fueron menores a 20.

Para comprobar si hay diferencia significativa entre los dos métodos se utilizó la prueba estadística t-student para dos medias, en la que se comprará, para cada muestra, las medias de cada método, con respectiva desviación estándar combinada y con estos valores obtener el valor de t-calculado. La t tabulada con  $n=4$ , al 95% de confianza es igual a 2.77, ninguno de los valores t calculados supera ese valor. Adicionalmente se realizó la prueba de Fisher para comprobar que no hay diferencias significativas entre las varianzas de los dos métodos, Al compararla con el valor tabulado en la tabla de Fisher con  $n_1=3$  y  $n_2=3$  se obtuvo que el valor crítico de Fisher al 95% de confianza es 6.39, ninguno de los valores tabulados supera este valor. Por lo tanto se puede afirmar que no hay diferencia significativa entre los dos métodos de análisis de cristalinidad y que las diferencias entre los resultados obtenidos para cada método se deben exclusivamente a errores aleatorios consecuentemente se encuentran libres de errores sistemáticos.

Finalmente se compararon los resultados de cristalinidad obtenidos por los dos métodos con la información relacionada los informes semanales y mensuales del instituto geofísico nacional sobre los eventos que realiza el volcán Tungurahua [19].

**Tabla 3.14. Cristalinidad y actividad Volcán Tungurahua**

| Muestra | %Cristalinidad método 1 | Fecha      | Observaciones  | Nivel de Erupción |
|---------|-------------------------|------------|--|-------------------|
| 9A      | 69,18                   | 23/08/2012 | Actividad del volcán con niveles moderados bajos y medios pequeños episodios de actividad explosiva                                      | Leve              |
| 9B      | 63,96                   | 24/02/2006 | Breves explosiones con niveles moderados de ceniza   | Leve<br>Moderada  |
| 19      | 60,06                   | 10/02/2012 | Se registró una explosión moderada, caída de ceniza de color negro, se caracteriza por una señal fuerte                                  | Moderada          |
| 19B     | 62,62                   | 23/02/2012 | Nuevamente se registraron altos niveles de explosiones muy intensas  | Moderada<br>Alta  |
| 20      | 51,04                   | 26/08/2006 | Mayor actividad explosiva registrada, Se observa material magmático en la superficie del cráter con temperaturas superiores a los 500 °. | Alta              |

En la tabla 3.14 se observa la ceniza con menor porcentaje de cristalinidad obtenida es la que mayor actividad explosiva tuvo por el contrario la muestra con mayor porcentaje de cristalinidad tiene reportes de explosiones leves comprobando de esta manera que si existe relación entre el porcentaje de cristalinidad y la agresividad de la explosión volcánica.

## **CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

- Se desarrolló y validó un método para la determinación del porcentaje de cristalinidad en mezclas cuarzo vidrio por difracción de rayos
- Las mejores condiciones con las que se obtuvo mejores resultados para la preparación de la muestra se alcanzan utilizando micronización
- El slit o rendija para el haz de rayos X con la que se obtuvieron mejores resultados es la de 0.5 mm de apertura.
- Las tablas de repetibilidad y reproducibilidad de método de análisis de cristalinidad muestran que es un método preciso.
- Los resultados de la prueba t y porcentaje de recuperación manifiestan que el método de análisis desarrollado y validado es exacto.
- El método validado es capaz de determinar el porcentaje de cristalinidad en mezclas cuarzo vidrio con resultados confiables de alta precisión y exactitud.

- Por medio de difracción de rayos X de polvos se pueden realizar análisis de cristalinidad por el método de Rietveld y por el método de estándar interno
- El análisis cualitativo de las fases cristalinas en las cenizas del volcán Tungurahua indica que los principales minerales que contienen son albita, andesita, pigeonita, anortita y orthopiroxeno.
- El análisis de cristalinidad en cenizas volcánicas tiene mayor variación de sus resultados en comparación a las mezclas cuarzo vidrio debido a que las cenizas contienen más fases cristalinas y ruido de fondo aumentando el error en los análisis.
- El análisis cuantitativo de cristalinidad por los dos métodos de análisis de las cinco muestra de ceniza del volcán Tungurahua mostró que contienen aproximadamente entre 50 y 60 por ciento de cristalinidad.
- El análisis de cristalinidad en cenizas volcánicas por el método de Rietveld y el método de estándar interno no presentan diferencias significativas en sus resultados.
- La cristalinidad de las cenizas volcánicas si tiene relación con la agresividad con la que se produjo la erupción volcánica

- Entre más agresiva y violenta es la erupción de un volcán menor porcentaje de cristalinidad van a tener las cenizas.
- Es recomendable realizar estudios de cristalinidad en cementos y en productos farmacéuticos ya que estos análisis proporcionan información de vital importancia para la industria cementera y farmacéutica respectivamente.
- Se recomienda realizar estudios en el análisis de cristalinidad variando tiempos de lectura de las muestras y variando el slit o rendija del detector.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] África M. y Molina E., (2006), Polimorfismo Farmacéutico, *OffarmÁmbito Farmacéutico Farmacocinética*, Vol 25, 08, pp. 94-100.
- [2] Cementos Pascamayo S.A.A.,(2007), *Determinación actividad puzolánica por DRX*, Perú.
- [3] Susaeta Ediciones,(2010), *Atlas Ilustrado De Los Minerales*, 7ª ed., Artia Editoriales, Republica Checa.
- [4] Hiller S., (2000), Accurate quantitative analysis of clay and others minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld reference intensity ratio (RIR) method and importance of sample preparation,*The Mineralogical Society*, Vol. 35, pp 291-302.
- [5] Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional, (2012), Estimating rates of decompression from textures of erupted ash particles produced by 1999–2006 eruptions of Tungurahua volcano, *Geological Society of America*, Vol. 125, pp. 664-690.
- [6] Sanchez B. y Hernández A., (2013), Ordenamiento Atómico de los Sólidos. En: *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, 3ª Edición, Capítulo 3, International Thompson Editores, Venezuela.
- [7] Gonzales M., Sólidos cristalinos, (2010), <http://quimica.laguia2000.com/quimica-organica/solidos-cristalinos>, 08/2013
- [8] Sólidos cristalinos y amorfos,(2006)<http://1cm1.site11.com/quimica/2.1SOLIDOS%20CRISTALINOS%20Y%20AMORFOS.pdf>, 08/2013.



- [9] Universidad de Valladolid,(2011), *Sólidos no cristalinos: Estado Sólido*, Valladolid,España.
- [10] García D., (2011), *Sólidos Cristalinos*, Universidad Politécnica de Valencia, <http://youtu.be/ADt1a9qZoyU>, 08/2013.
- [11] Universidad Complutense de Madrid, (2011), *Aplicaciones de la difracción de rayos X por el método de polvo*, Madrid, España.
- [12] Universidad Politécnica de Caluña, (2001), *Método de Difracción de Rayos X (Anexo I)*, Cataluña, España.
- [13] Bruker Advanced X-Ray Solutions GmH, (2011), *D2 Phaser Soluciones en Difracción*, 1ª ed., Karlsruhe, Alemania.
- [14] Universidad Politécnica de Cartagena, Departamento de Minería y Geología, (2009), *Difracción de rayos X*, Cartagena, Colombia.
- [15] Pinilla J., (2005), *Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de Rayos- X de muestras policristalinas*, Disertación de Maestría en Química ,Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- [16] S´rodón J., Drits V. y Mc Carty D., (2001), Quantitative X-ray Mineral Analysis of Clays-Bearing Rocks From Random Preparations, *The Clay Minerals Society*, Vol. 49, No 6, pp 514-528.
- [17] Bruker Advanced X- Ray Solutions GmH, (2011), *Difrac Plus Manual of Evaluation*, 1ª ed., Karlsruhe, Alemania.
- [18] Universidad Autónoma de México, (2007), *Introducción al Método de Rietveld*, México.

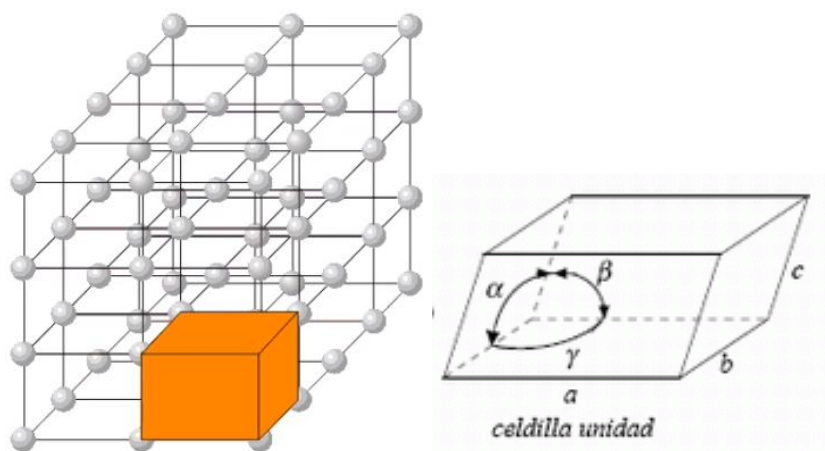
- [19] Perales N.,(2013), Análisis Estructural por DRX de una Arcilla Natural Colombiana Modificada por Pilarización, *Revista de Investigaciones Universidad del Quíndio*, Colombia, Vol. 24, pp 100-115.
- [20] Lara V.,(2005) Análisis microestructural de un vitrocerámico empleando el método de Rietveld,*Ciencia UANL*, Monterey, México, Vol. 8, pp 39.
- [21] Puga M. y Parra W.,(2010), Estudio Comparativo entre dos métodos de cuantificación por difracción de rayos X, *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Central*, Quito Ecuador, pag.49, Vol. 1 N°1.
- [22] Instituto de Salud Pública de Chile, (2010), *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos Generales sobre la Validación de métodos*, Santiago de Chile.
- [23] Sección de laboratorio y asuntos científicos de la oficina de las Naciones Unidas contra la droga y el delito, (2010), *Directrices para la validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicos*, Nueva York, Estados Unidos.
- [24] ASECAL, (2010), *VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS*, Quito, Ecuador.
- [25] Flórez M. y Parra L., (2010), Rasgos de alteración en los minerales de las cenizas volcánicas del norte de la cordillera central de Colombia, *Ciencias de la Tierra*, Número 27 pp. 49.
- [26] Breve introducción a la DRXP, (2013),<http://drxp.info/brevisima-introduccion-a-la-drxp/>, 13 de Agosto del 2013.
- [27] Instituto Geofísico EPN,(2010), Estructura e historia eruptiva del volcán Tungurahua, <http://www.igepn.edu.ec/volcan-tungurahua/geologia.html>, 10/2013

- [28] Instituto Geofísico EPN,(2010), Resúmenes de la actividad del volcán Tungurahua,<http://www.igepn.edu.ec/informes/volcanicos.html?start=1000>, 10/2013
- [29] El universo, (2006), Resumen de las erupciones históricas del Tungurahua, <http://www.eluniverso.com/2006/08/20/0001/12/A8579D32A1F04291BCE61E48F13A4925.html>, 10/2013
- [30] Glen Creston (2012), McCroneMicronising Mill Instruction for Use, California, Estados Unidos.

## ***ANEXOS***

## ***ANEXO 1: REDES DE BRAVAIS***

A mediados del siglo XIX, el cristalógrafo francés Auguste Bravais demostró que las redes tridimensionales posibles pueden ser clasificadas, en base a su simetría, en 14 arreglos regulares diferentes de puntos reticulares en el espacio, de tal manera que en todos los sólidos cristalinos existen 4 tipos básicos de ordenaciones posibles: simple, centrada en el cuerpo, centrada en las caras y la centrada en la base [11]. El tamaño y forma de la celda unitaria puede escribirse mediante los parámetros de Red: Tres Vectores  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y los ángulos axiales  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , como se muestra en la siguiente figura

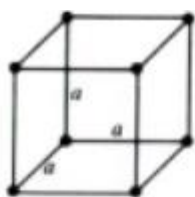


### **Esquema de la celda unitaria [11]**

En la siguiente tabla y figura 4 se muestran todas las combinaciones posibles para los 7 sistemas cristalinos con los tres tipos de apilamientos de átomos, llamados redes cristalinas de Bravais:

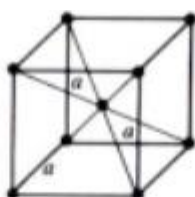
## Redes de Bravais

| Sistema      | Longitudes        | Ángulos  | Ejemplo   |
|--------------|-------------------|--|---|
| Cúbico       | $a = b = c$       | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$           | NaCl (sal seca)                                 |
| Tetragonal   | $a = b \neq c$    | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$           | TiO <sub>2</sub> (rutilo)                       |
| Ortorrómbico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$           | MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (epsomita) |
| Monoclínico  | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$  | CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (yeso)     |
| Triclínico   | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$  | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   |
| Hexagonal    | $a = b \neq c$    | $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$ | SiO <sub>2</sub> (cuarzo)                       |
| Romboédrico  | $a = b = c$       | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$        | CaCO <sub>3</sub> (calcita)                     |



Cúbico simple (P)

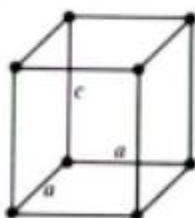
Cúbico  $a=b=c$   $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



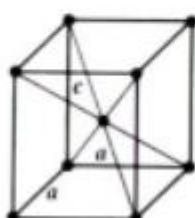
Cúbico centrado en el cuerpo (I)



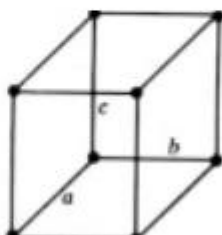
Cúbico centrado en la cara (F)



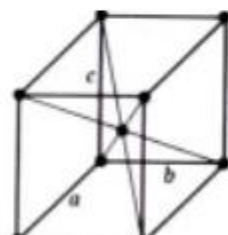
Tetragonal simple (P)  
Tetragonal



Tetragonal centrado en el cuerpo (I)  
 $a = b \neq c$   $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

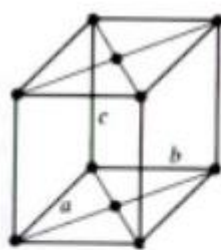


Ortorrómbico simple (P)  
Ortorrómbico

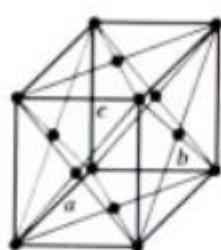


Ortorrómbico centrado en el cuerpo (I)  
 $a \neq b \neq c$   $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

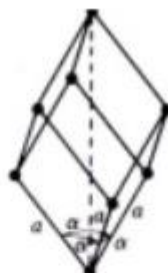
(1)



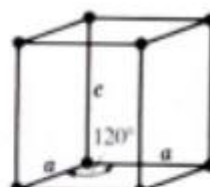
Ortorrómico centrado  
en la base (C)



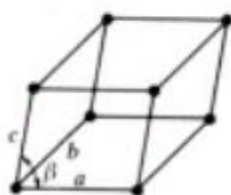
Ortorrómico centrado  
en la cara (F)



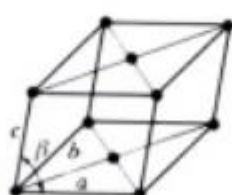
Romboedra (R)  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



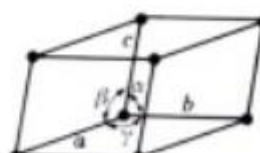
Hexagonal (P)  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



Monoclínico  
simple (P)  
Monoclínico



Monoclínico centrado  
en la base (C)  
 $a \neq b \neq c$   $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



Triclínico (P)  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

### Redes de Bravais y sus ángulos [6]



*Anexo 2: Certificados*

## Material de Referencia



# Certificate of Analysis

1.07536.0250 Quartz fine granular, washed and calcined for analysis

Batch TA1723636

|   | Spec. Values |   | Batch Values |   |
|---|--------------|---|--------------|---|
| Substances soluble in hydrochloric acid | ≤ 0.05       | % | ≤ 0.05       | % |
| Chloride (Cl)                           | ≤ 0.01       | % | ≤ 0.01       | % |
| Loss on ignition (900 °C)               | ≤ 0.05       | % | ≤ 0.05       | % |
| Particle size (0.2 - 0.8 mm)            | ≥ 40         | % | ≥ 40         | % |

**Date of release (DD.MM.YYYY):** 18.04.2011

**Minimum shelf life (DD.MM.YYYY):** 30.04.2016

Dr. Corinna Emmeluth

responsible laboratory manager quality control

*This document has been produced electronically and is valid without a signature*

**Merck KGaA, Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt (Germany): +49 6151 72-0**

**EMD Millipore Corporation - A division of Merck KGaA, Darmstadt, Germany**

290 Concord Road, Billerica, MA 01821, USA, Phone: (781) 533-6000

SA-7 2202004/107536000/000000 V. 983 Date: 18.04.2011

Page 1 of 1







***ANEXO 3: FÓRMULAS ESTADÍSTICAS PARA EL CÁLCULO DE LA PRECISIÓN Y  
EXACTITUD***

### *Fórmulas estadísticas*

**Media Aritmética-** (  $\bar{X}$  ) es igual a la suma de todas las observaciones dividida por el número de ellas [24]:

$$x = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_i + x_n}{n} = \frac{\sum_I^n x_i}{n} \quad (1)$$

**Desviación estándar (S)** es igual a la raíz cuadrada de la suma de las diferencias cuadráticas de las observaciones con respecto a la media dividida por el número de observaciones menos una [24]:

$$s = \sqrt{\frac{(x_1 - x)^2 + (x_2 - x)^2 + \dots + (x_i - x)^2 + \dots + (x_n - x)^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - x)^2}{n - 1}} \quad (2)$$

**Coeficiente de variación (CV)** También conocido como “RSD” (Relative Estándar Deviation) y es un herramienta estadística que nos permite conocer la variabilidad de una media , muestra una mejor interpretación porcentual del grado de variabilidad. Se calcula con la siguiente ecuación [24]:

$$CV = RSD = \frac{s}{x} \% CV = \% RSD = 100 \frac{s}{x} \quad (3)$$

## **PRUEBAS DE SIGNIFICACIA**

Las pruebas de significancia son herramientas estadísticas que determinan si existe o no diferencias significativas entre los datos obtenidos en una medición y el valor real. Aceptan o rechazan con cierto nivel de probabilidad la formulación de una hipótesis estadística, lo que hace posible que se puedan evaluar los resultados experimentales y determinar si los datos obtenidos de un experimento se encuentran libres de errores sistemáticos. Por lo tanto al realizar un experimento se debe plantear una hipótesis nula, dicha hipótesis es la que se debe refutar y demostrar que es verdadera, el término nulo indica que no hay más diferencia entre el valor observado y el valor verdadero que la que se atribuye a errores aleatorios por lo tanto está libre de errores sistemáticos [24].

### **Distribución t-Student**

La distribución de Student es una herramienta estadística que demuestra que el cociente de la diferencia entre las medias: muestrales, poblacionales y de distribución estándar se distribuyen normalmente. Depende directamente de los grados de libertad, que son el número de determinaciones de las que se puede disponer libremente y se denomina  $(n-1)$ . Esta distribución sirve para evaluar ensayos con una media muestral o para comparar dos medias [24].



## Pruebas de la hipótesis para una media

La prueba de hipótesis para una media determina si las diferencias entre una media experimental y un valor conocido o referencial son justificativas, es decir comprueba que el método analítico desarrollado no se encuentra sujeto a errores sistemáticos, por lo tanto la hipótesis que se debe comprobar en este caso es que el método no se encuentra sujeto a errores sistemáticos y no hay diferencia significativa entre la media referencial y la media muestral . Para este caso la t se calcula con la ecuación 1.12 [24].

$$|t| = \frac{(x-u)\sqrt{n}}{s} \quad (4)$$

Donde:

x es la media muestral

u es la media poblacional

s la desviación estándar muestral

n Número de repeticiones

Si se obtiene que  $|t|$  calculado es mayor que el valor crítico tabulado en la Tabla de distribución t, se rechaza la hipótesis nula. El valor crítico de t difiere según el grado de significancia y de los grados de libertad con los que se trabaje [24].

### **Pruebas de la hipótesis para las medias de dos poblaciones**

Determina si la diferencia entre los resultados obtenidos por dos métodos es o no significativa, es aplicable únicamente cuando los dos conjuntos de réplicas tienen desviaciones estándar similares [24]. La hipótesis nula que se plantea para este caso es que los dos métodos dan resultados similares y no difieren de forma significativa es decir  $(\bar{X}_1 = \bar{X}_2)$ .

Para calcular esta t se debe previamente determinar una desviación estándar conjunta mediante la ecuación 1.13, para luego utilizando la ecuación 1.14 determinar la t-Student para dos medias [24].

$$S_D = \sqrt{\frac{[(n_1-1)S_1^2 + [(n_2-1)S_2^2]}{(n_1+n_2-2)}} \quad (5)$$

Dónde:

$n_1$       Número de repeticiones de la muestra por el método 1

$n_2$       Número de repeticiones de la muestra por el método 2

$s_1$       Es la desviación estándar del método 1

$s_2$       Es la desviación estándar del método 2

$S_D$  Desviación estándar combinada de los dos métodos

$$|t| = \left| \frac{(x_1 - x_2)}{S_D} \right| \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (6)$$

Donde:

$x_1$  Media muestra del método 1

$x_2$  Media muestra del método 2

Si la  $t$  calculada es menor a la tabulada se acepta la hipótesis nula del método. Para obtener el valor crítico los grados de libertad se calcula con la ecuación 1.15 [24].

$$(n_1 + n_2 - 2) \quad (7)$$

### **Pruebas de la hipótesis para la comparación de varianzas**

También conocida como prueba de Fisher o prueba F y es la distribución de cociente de varianzas, es decir compara las desviaciones estándar y por ende los errores aleatorios de dos conjuntos de datos. La prueba de hipótesis supone que las muestras provienen de poblaciones normales y comprueba la homogeneidad de las varianzas. Para este caso la

hipótesis que se plantea es que las desviaciones estándar de los dos métodos no tienen diferencias significativas, se calcula mediante la ecuación 1.16 [24].

$$F = \left( \frac{s_1}{s_2} \right)^2 \quad (8)$$

Si el valor F calculado es menor al F crítico tabulado en la tabla de distribución de Fisher se acepta la hipótesis por lo tanto las diferencias de los valores obtenidos se deben a errores aleatorios [24].

### *Análisis de Varianza*

El análisis de varianza, creado por R.A FISHER, se emplea para la planificación y evaluación de experiencias y permite medir el efecto cuantitativo de las variables de influencia sobre los resultados de las experiencias. Este análisis presupone condiciones de normalidad y homogeneidad de las varianzas [24].

### *Análisis Simple de Varianza*

Supóngase  $k$  grupos muestrales, de tamaños respectivos  $p$ , todos son iguales, siendone el número total de elementos muestrales ( $n = kp$ ), supuesto que cada grupo muestral procede

de una población normal y que todas las poblaciones normales tienen la misma varianza (desconocida).

A cada valor muestral se le asignan dos subíndices  $ij$  ( $i$  – ésimo grupo,  $j$ - ésimo valor), donde [24] :

$$1 \leq i \leq k \text{ y } 1 \leq j \leq p(9)$$

La forma que se ordenan las observaciones es de la siguiente forma:

|                      | GRUPO MUESTRAL |          |            |          |            |            |          |
|----------------------|----------------|----------|------------|----------|------------|------------|----------|
| <i>Observaciones</i> | <i>1</i>       | <i>2</i> | <i>...</i> | <i>i</i> | <i>...</i> | <i>k-1</i> | <i>k</i> |
| <i>1</i>             | $x_{11}$       |          |            |          |            |            |          |
| <i>2</i>             |                |          |            |          |            |            |          |
| <i>...</i>           |                |          |            |          |            |            |          |
| <i>j</i>             |                |          |            | $x_{ij}$ |            |            |          |
| <i>...</i>           |                |          |            |          |            |            |          |
| <i>p-1</i>           |                |          |            |          |            |            |          |
| <i>p</i>             |                |          |            |          |            |            | $x_{kp}$ |

Las medias de cada grupo muestral están definidas por :  $x_i = \frac{\sum_{j=1}^p x_{ij}}{p}$

La media general es:  $x = \frac{\sum_{i=1}^k x_i}{k}$

| Análisis simple de varianza |                              |   |                                      |
|-----------------------------|------------------------------|---|--------------------------------------|
| Origen de la varianza       | Grados de libertad ( $\nu$ ) | Sumas de diferencias cuadráticas (SDC)  | Diferencias cuadráticas medias (DCM) |
| Entre grupos                | $\nu_1 = k - 1$              | $SDC_B = \sum_{i=1}^k p(x_i - \bar{x})^2$   | $DCM_B = \frac{SDC_B}{k - 1}$        |
| Dentro del grupo            | $\nu_2 = n - k$              | $SDC_w = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$                        | $DCM_w = \frac{SDC_w}{n - k}$        |
| Total                       | $\nu = \nu_1 + \nu_2$        | $SDC_T = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^p (x_{ij} - \bar{x})^2$<br>( $= SDC_B + SDC_w$ ) | $DCM_T = \frac{SDC_T}{n - 1}$        |

Para aceptar los grupos estudiados como no diferentes, se debe obtener los valores de repetibilidad ( $s_r$ ) y ( $s_R$ ).

La desviación estándar de repetibilidad ( $s_r$ ) es :  $s_r = \sqrt{DCM_w}$  (10)

La desviación estándar de reproducibilidad ( $s_R$ ) es:  $s_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2}$  (11)

Donde :  $s_L^2 = \frac{DCM_B - DCM_w}{p}$  (12)

Siendo el denominador (p) igual al número de observaciones que se realizan cada día en cada nivel.

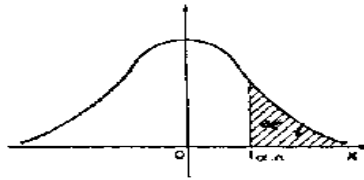
Finalmente para aceptar los grupos estudiados como no diferentes, se debe obtener el valor estimado de F, que es igual a:

$$F = \frac{DCM_B}{DCM_W} \textbf{(13)}$$

Con grados de libertad  $v_1=k-1$  y  $v_2= n-k$ , y comparar el valor tabulado con el valor calculado.

Si  $F_{cal} < F_{tab}$  se puede afirmar que no existen diferencias significativas entre los distintos grupos muestrales.

Tabla T- Student [24]



| $\alpha/2$<br>df | 0,40  | 0,30  | 0,20  | 0,10  | 0,050 | 0,025 | 0,010 | 0,005 | 0,001 | 0,0005 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1                | 0,325 | 0,727 | 1,376 | 3,078 | 6,314 | 12,71 | 31,82 | 63,66 | 318,3 | 636,6  |
| 2                | 0,289 | 0,617 | 1,061 | 1,886 | 2,920 | 4,303 | 6,965 | 9,925 | 22,33 | 31,60  |
| 3                | 0,277 | 0,584 | 0,978 | 1,638 | 2,353 | 3,182 | 4,541 | 5,841 | 10,22 | 12,94  |
| 4                | 0,271 | 0,569 | 0,941 | 1,533 | 2,132 | 2,776 | 3,747 | 4,604 | 7,173 | 8,610  |
| 5                | 0,267 | 0,559 | 0,920 | 1,476 | 2,015 | 2,571 | 3,365 | 4,032 | 5,893 | 6,859  |
| 6                | 0,265 | 0,553 | 0,906 | 1,440 | 1,943 | 2,447 | 3,143 | 3,707 | 5,208 | 5,959  |
| 7                | 0,263 | 0,549 | 0,896 | 1,415 | 1,895 | 2,365 | 2,998 | 3,499 | 4,785 | 5,405  |
| 8                | 0,262 | 0,546 | 0,889 | 1,397 | 1,860 | 2,306 | 2,896 | 3,355 | 4,501 | 5,041  |
| 9                | 0,261 | 0,543 | 0,883 | 1,383 | 1,833 | 2,262 | 2,821 | 3,250 | 4,297 | 4,781  |
| 10               | 0,260 | 0,542 | 0,879 | 1,372 | 1,812 | 2,228 | 2,764 | 3,169 | 4,144 | 4,587  |
| 11               | 0,260 | 0,540 | 0,876 | 1,363 | 1,796 | 2,201 | 2,718 | 3,106 | 4,025 | 4,437  |
| 12               | 0,259 | 0,539 | 0,873 | 1,356 | 1,782 | 2,179 | 2,681 | 3,055 | 3,930 | 4,318  |
| 13               | 0,259 | 0,538 | 0,870 | 1,350 | 1,771 | 2,160 | 2,650 | 3,012 | 3,852 | 4,221  |
| 14               | 0,258 | 0,537 | 0,868 | 1,345 | 1,761 | 2,145 | 2,624 | 2,977 | 3,787 | 4,140  |
| 15               | 0,258 | 0,536 | 0,866 | 1,341 | 1,753 | 2,131 | 2,602 | 2,947 | 3,733 | 4,073  |
| 16               | 0,258 | 0,535 | 0,863 | 1,337 | 1,746 | 2,120 | 2,583 | 2,921 | 3,686 | 4,015  |
| 17               | 0,257 | 0,534 | 0,863 | 1,333 | 1,740 | 2,110 | 2,567 | 2,898 | 3,646 | 3,965  |
| 18               | 0,257 | 0,534 | 0,862 | 1,330 | 1,734 | 2,101 | 2,552 | 2,878 | 3,611 | 3,922  |
| 19               | 0,257 | 0,533 | 0,861 | 1,328 | 1,729 | 2,093 | 2,539 | 2,861 | 3,579 | 3,883  |
| 20               | 0,257 | 0,533 | 0,860 | 1,325 | 1,725 | 2,086 | 2,528 | 2,845 | 3,552 | 3,850  |
| 21               | 0,257 | 0,532 | 0,859 | 1,323 | 1,721 | 2,080 | 2,518 | 2,831 | 3,527 | 3,819  |
| 22               | 0,256 | 0,532 | 0,858 | 1,321 | 1,717 | 2,074 | 2,508 | 2,819 | 3,505 | 3,792  |
| 23               | 0,256 | 0,532 | 0,858 | 1,319 | 1,714 | 2,069 | 2,500 | 2,807 | 3,485 | 3,767  |
| 24               | 0,256 | 0,531 | 0,857 | 1,318 | 1,711 | 2,064 | 2,492 | 2,797 | 3,467 | 3,745  |
| 25               | 0,256 | 0,531 | 0,856 | 1,316 | 1,708 | 2,060 | 2,485 | 2,787 | 3,450 | 3,725  |
| 26               | 0,256 | 0,531 | 0,856 | 1,315 | 1,706 | 2,056 | 2,479 | 2,779 | 3,435 | 3,707  |
| 27               | 0,256 | 0,531 | 0,855 | 1,314 | 1,703 | 2,052 | 2,473 | 2,771 | 3,421 | 3,690  |
| 28               | 0,256 | 0,530 | 0,855 | 1,313 | 1,701 | 2,048 | 2,467 | 2,763 | 3,408 | 3,674  |
| 29               | 0,256 | 0,530 | 0,854 | 1,311 | 1,699 | 2,045 | 2,462 | 2,756 | 3,396 | 3,659  |
| 30               | 0,256 | 0,530 | 0,854 | 1,310 | 1,697 | 2,042 | 2,457 | 2,750 | 3,385 | 3,646  |
| 40               | 0,255 | 0,529 | 0,851 | 1,303 | 1,648 | 2,021 | 2,423 | 2,704 | 3,307 | 3,551  |
| 50               | 0,255 | 0,528 | 0,849 | 1,298 | 1,676 | 2,009 | 2,403 | 2,678 | 3,262 | 3,495  |
| 60               | 0,254 | 0,527 | 0,848 | 1,296 | 1,671 | 2,000 | 2,390 | 2,660 | 3,232 | 3,460  |
| 80               | 0,254 | 0,527 | 0,846 | 1,292 | 1,664 | 1,990 | 2,374 | 2,639 | 3,195 | 3,415  |
| 100              | 0,254 | 0,526 | 0,845 | 1,290 | 1,660 | 1,984 | 2,365 | 2,626 | 3,174 | 3,389  |
| 200              | 0,254 | 0,525 | 0,843 | 1,286 | 1,653 | 1,972 | 2,345 | 2,601 | 3,131 | 3,339  |
| 500              | 0,253 | 0,525 | 0,842 | 1,283 | 1,648 | 1,965 | 2,334 | 2,586 | 3,106 | 3,310  |
| $\infty$         | 0,253 | 0,524 | 0,842 | 1,282 | 1,645 | 1,960 | 2,326 | 2,576 | 3,090 | 3,291  |



**Tabla de Fisher [24]**

**1 -  $\alpha$  = 0.95**

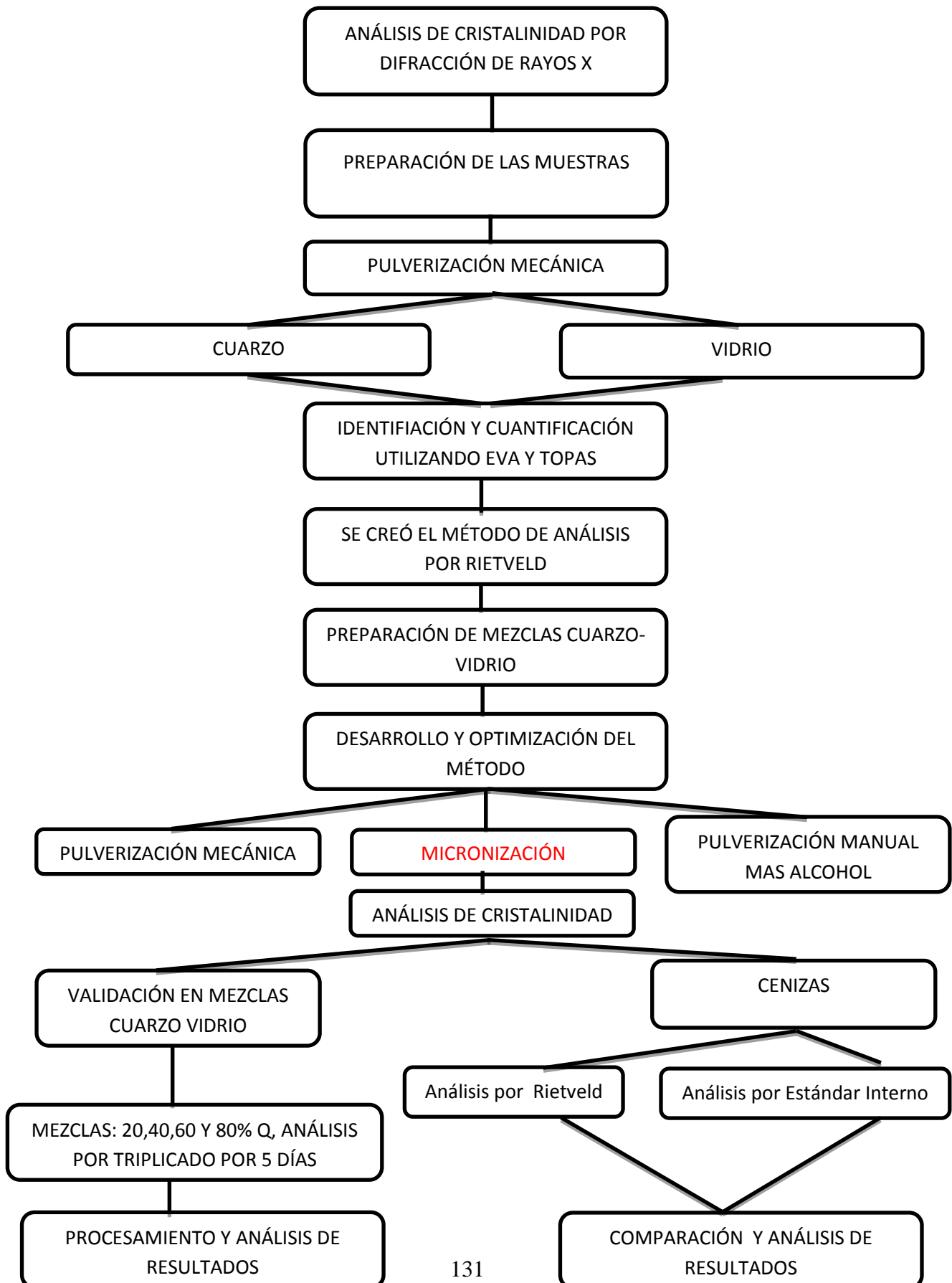
$v_1$  = grados de libertad del numerador

**1 -  $\alpha$  = P ( F  $\leq$  f <sub>$\alpha$  v<sub>1</sub> v<sub>2</sub></sub> )**

$v_2$  = grados de libertad del denominador

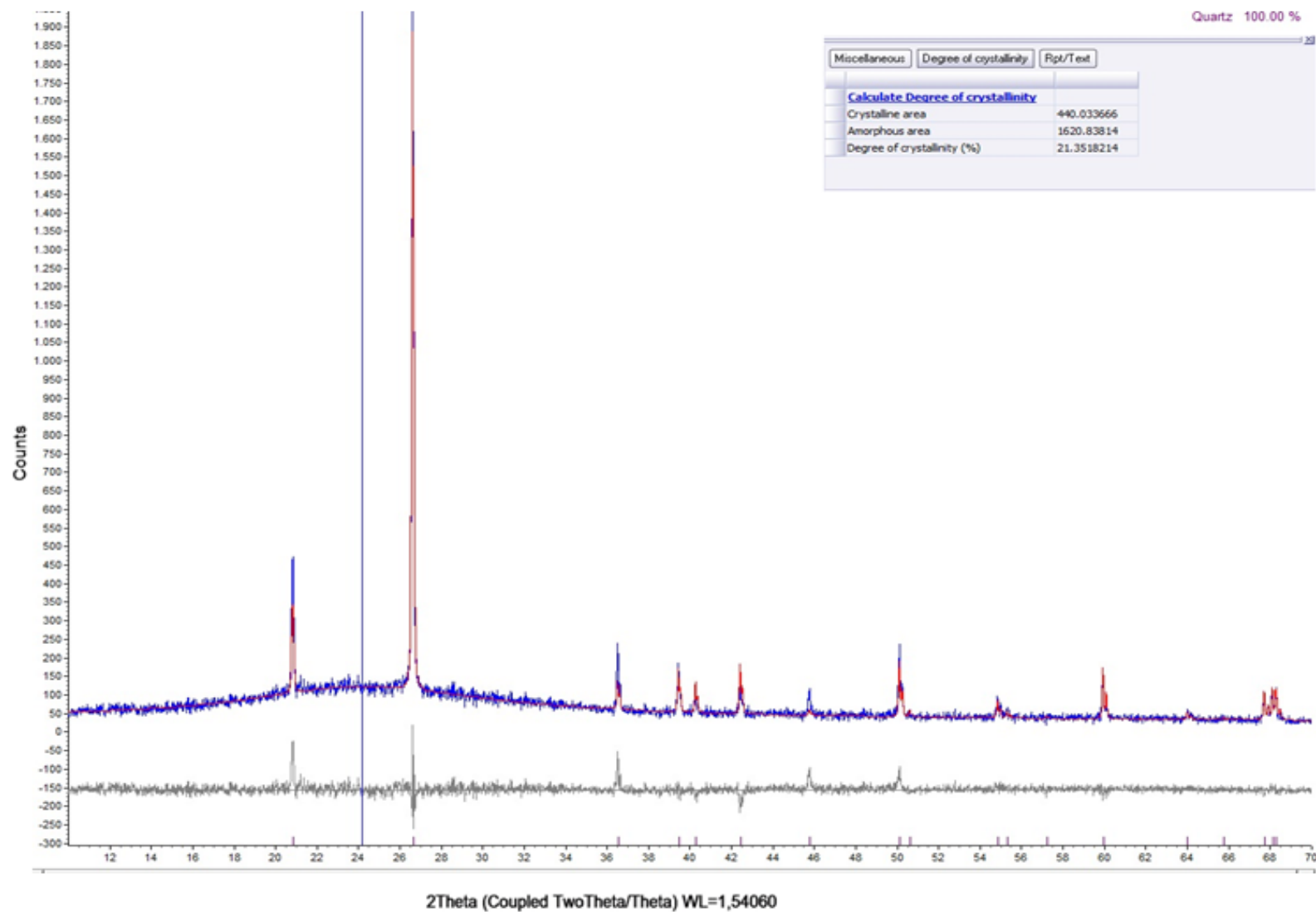
| $v_2 \backslash v_1$ | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      | 11      | 12      | 13      | 14      | 15      | 16      | 17      | 18      | 19      | 20      |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1                    | 161.446 | 199.499 | 215.707 | 224.583 | 230.160 | 233.988 | 236.767 | 238.884 | 240.543 | 241.882 | 242.981 | 243.905 | 244.690 | 245.363 | 245.949 | 246.466 | 246.917 | 247.324 | 247.688 | 248.016 |
| 2                    | 18.513  | 19.000  | 19.164  | 19.247  | 19.296  | 19.329  | 19.353  | 19.371  | 19.385  | 19.396  | 19.405  | 19.412  | 19.419  | 19.424  | 19.429  | 19.433  | 19.437  | 19.440  | 19.443  | 19.446  |
| 3                    | 10.128  | 9.552   | 9.277   | 9.117   | 9.013   | 8.941   | 8.887   | 8.845   | 8.812   | 8.785   | 8.763   | 8.745   | 8.729   | 8.715   | 8.703   | 8.692   | 8.683   | 8.675   | 8.667   | 8.660   |
| 4                    | 7.709   | 6.944   | 6.591   | 6.388   | 6.256   | 6.163   | 6.094   | 6.041   | 5.999   | 5.964   | 5.936   | 5.912   | 5.891   | 5.873   | 5.858   | 5.844   | 5.832   | 5.821   | 5.811   | 5.803   |
| 5                    | 6.608   | 5.786   | 5.409   | 5.192   | 5.050   | 4.950   | 4.876   | 4.818   | 4.772   | 4.735   | 4.704   | 4.678   | 4.655   | 4.636   | 4.619   | 4.604   | 4.590   | 4.579   | 4.568   | 4.558   |
| 6                    | 5.987   | 5.143   | 4.757   | 4.534   | 4.387   | 4.284   | 4.207   | 4.147   | 4.099   | 4.060   | 4.027   | 4.000   | 3.976   | 3.956   | 3.938   | 3.922   | 3.908   | 3.896   | 3.884   | 3.874   |
| 7                    | 5.591   | 4.737   | 4.347   | 4.120   | 3.972   | 3.866   | 3.787   | 3.726   | 3.677   | 3.637   | 3.603   | 3.575   | 3.550   | 3.529   | 3.511   | 3.494   | 3.480   | 3.467   | 3.455   | 3.445   |
| 8                    | 5.318   | 4.459   | 4.066   | 3.838   | 3.688   | 3.581   | 3.500   | 3.438   | 3.388   | 3.347   | 3.313   | 3.284   | 3.259   | 3.237   | 3.218   | 3.202   | 3.187   | 3.173   | 3.161   | 3.150   |
| 9                    | 5.117   | 4.256   | 3.863   | 3.633   | 3.482   | 3.374   | 3.293   | 3.230   | 3.179   | 3.137   | 3.102   | 3.073   | 3.048   | 3.025   | 3.006   | 2.989   | 2.974   | 2.960   | 2.948   | 2.936   |
| 10                   | 4.965   | 4.103   | 3.708   | 3.478   | 3.326   | 3.217   | 3.135   | 3.072   | 3.020   | 2.978   | 2.943   | 2.913   | 2.887   | 2.865   | 2.845   | 2.828   | 2.812   | 2.798   | 2.785   | 2.774   |
| 11                   | 4.844   | 3.982   | 3.587   | 3.357   | 3.204   | 3.095   | 3.012   | 2.948   | 2.896   | 2.854   | 2.818   | 2.788   | 2.761   | 2.739   | 2.719   | 2.701   | 2.685   | 2.671   | 2.658   | 2.646   |
| 12                   | 4.747   | 3.885   | 3.490   | 3.259   | 3.106   | 2.996   | 2.913   | 2.849   | 2.796   | 2.753   | 2.717   | 2.687   | 2.660   | 2.637   | 2.617   | 2.599   | 2.583   | 2.568   | 2.555   | 2.544   |
| 13                   | 4.667   | 3.806   | 3.411   | 3.179   | 3.025   | 2.915   | 2.832   | 2.767   | 2.714   | 2.671   | 2.635   | 2.604   | 2.577   | 2.554   | 2.533   | 2.515   | 2.499   | 2.484   | 2.471   | 2.459   |
| 14                   | 4.600   | 3.739   | 3.344   | 3.112   | 2.958   | 2.848   | 2.764   | 2.699   | 2.646   | 2.602   | 2.565   | 2.534   | 2.507   | 2.484   | 2.463   | 2.445   | 2.428   | 2.413   | 2.400   | 2.388   |
| 15                   | 4.543   | 3.682   | 3.287   | 3.056   | 2.901   | 2.790   | 2.707   | 2.641   | 2.588   | 2.544   | 2.507   | 2.475   | 2.448   | 2.424   | 2.403   | 2.385   | 2.368   | 2.353   | 2.340   | 2.328   |
| 16                   | 4.494   | 3.634   | 3.239   | 3.007   | 2.852   | 2.741   | 2.657   | 2.591   | 2.538   | 2.494   | 2.456   | 2.425   | 2.397   | 2.373   | 2.352   | 2.333   | 2.317   | 2.302   | 2.288   | 2.276   |
| 17                   | 4.451   | 3.592   | 3.197   | 2.965   | 2.810   | 2.699   | 2.614   | 2.548   | 2.494   | 2.450   | 2.413   | 2.381   | 2.353   | 2.329   | 2.308   | 2.289   | 2.272   | 2.257   | 2.243   | 2.230   |
| 18                   | 4.414   | 3.555   | 3.160   | 2.928   | 2.773   | 2.661   | 2.577   | 2.510   | 2.456   | 2.412   | 2.374   | 2.342   | 2.314   | 2.290   | 2.269   | 2.250   | 2.233   | 2.217   | 2.203   | 2.191   |
| 19                   | 4.381   | 3.522   | 3.127   | 2.895   | 2.740   | 2.628   | 2.544   | 2.477   | 2.423   | 2.378   | 2.340   | 2.308   | 2.280   | 2.256   | 2.234   | 2.215   | 2.198   | 2.182   | 2.168   | 2.155   |
| 20                   | 4.351   | 3.493   | 3.098   | 2.866   | 2.711   | 2.599   | 2.514   | 2.447   | 2.393   | 2.348   | 2.310   | 2.278   | 2.250   | 2.225   | 2.203   | 2.184   | 2.167   | 2.151   | 2.137   | 2.124   |
| 21                   | 4.325   | 3.467   | 3.072   | 2.840   | 2.685   | 2.573   | 2.488   | 2.420   | 2.366   | 2.321   | 2.283   | 2.250   | 2.222   | 2.197   | 2.176   | 2.156   | 2.139   | 2.123   | 2.109   | 2.096   |
| 22                   | 4.301   | 3.443   | 3.049   | 2.817   | 2.661   | 2.549   | 2.464   | 2.397   | 2.342   | 2.297   | 2.259   | 2.226   | 2.198   | 2.173   | 2.151   | 2.131   | 2.114   | 2.098   | 2.084   | 2.071   |
| 23                   | 4.279   | 3.422   | 3.028   | 2.796   | 2.640   | 2.528   | 2.442   | 2.375   | 2.320   | 2.275   | 2.236   | 2.204   | 2.175   | 2.150   | 2.128   | 2.109   | 2.091   | 2.075   | 2.061   | 2.048   |
| 24                   | 4.260   | 3.403   | 3.009   | 2.776   | 2.621   | 2.508   | 2.423   | 2.355   | 2.300   | 2.255   | 2.216   | 2.183   | 2.155   | 2.130   | 2.108   | 2.088   | 2.070   | 2.054   | 2.040   | 2.027   |
| 25                   | 4.242   | 3.385   | 2.991   | 2.759   | 2.603   | 2.490   | 2.405   | 2.337   | 2.282   | 2.236   | 2.198   | 2.165   | 2.136   | 2.111   | 2.089   | 2.069   | 2.051   | 2.035   | 2.021   | 2.007   |
| 26                   | 4.225   | 3.369   | 2.975   | 2.743   | 2.587   | 2.474   | 2.388   | 2.321   | 2.265   | 2.220   | 2.181   | 2.148   | 2.119   | 2.094   | 2.072   | 2.052   | 2.034   | 2.018   | 2.003   | 1.990   |
| 27                   | 4.210   | 3.354   | 2.960   | 2.728   | 2.572   | 2.459   | 2.373   | 2.305   | 2.250   | 2.204   | 2.166   | 2.132   | 2.103   | 2.078   | 2.056   | 2.036   | 2.018   | 2.002   | 1.987   | 1.974   |
| 28                   | 4.196   | 3.340   | 2.947   | 2.714   | 2.558   | 2.445   | 2.359   | 2.291   | 2.236   | 2.190   | 2.151   | 2.118   | 2.089   | 2.064   | 2.041   | 2.021   | 2.003   | 1.987   | 1.972   | 1.959   |
| 29                   | 4.183   | 3.328   | 2.934   | 2.701   | 2.545   | 2.432   | 2.346   | 2.278   | 2.223   | 2.177   | 2.138   | 2.104   | 2.075   | 2.050   | 2.027   | 2.007   | 1.989   | 1.973   | 1.958   | 1.945   |
| 30                   | 4.171   | 3.316   | 2.922   | 2.690   | 2.534   | 2.421   | 2.334   | 2.266   | 2.211   | 2.165   | 2.126   | 2.092   | 2.063   | 2.037   | 2.015   | 1.995   | 1.976   | 1.960   | 1.945   | 1.932   |
| 40                   | 4.085   | 3.232   | 2.839   | 2.606   | 2.449   | 2.336   | 2.249   | 2.180   | 2.124   | 2.077   | 2.038   | 2.003   | 1.974   | 1.948   | 1.924   | 1.904   | 1.885   | 1.868   | 1.853   | 1.839   |
| 50                   | 4.034   | 3.183   | 2.790   | 2.557   | 2.400   | 2.286   | 2.199   | 2.130   | 2.073   | 2.026   | 1.986   | 1.952   | 1.921   | 1.895   | 1.871   | 1.850   | 1.831   | 1.814   | 1.798   | 1.784   |
| 60                   | 4.001   | 3.150   | 2.758   | 2.525   | 2.368   | 2.254   | 2.167   | 2.097   | 2.040   | 1.993   | 1.952   | 1.917   | 1.887   | 1.860   | 1.836   | 1.815   | 1.796   | 1.778   | 1.763   | 1.748   |
| 70                   | 3.978   | 3.128   | 2.736   | 2.503   | 2.346   | 2.231   | 2.143   | 2.074   | 2.017   | 1.969   | 1.928   | 1.893   | 1.863   | 1.836   | 1.812   | 1.790   | 1.771   | 1.753   | 1.737   | 1.722   |
| 80                   | 3.960   | 3.111   | 2.719   | 2.486   | 2.329   | 2.214   | 2.126   | 2.056   | 1.999   | 1.951   | 1.910   | 1.875   | 1.845   | 1.817   | 1.793   | 1.772   | 1.752   | 1.734   | 1.718   | 1.703   |
| 90                   | 3.947   | 3.098   | 2.706   | 2.473   | 2.316   | 2.201   | 2.113   | 2.043   | 1.986   | 1.938   | 1.897   | 1.861   | 1.830   | 1.803   | 1.779   | 1.757   | 1.737   | 1.720   | 1.703   | 1.688   |
| 100                  | 3.936   | 3.087   | 2.696   | 2.463   | 2.305   | 2.191   | 2.103   | 2.032   | 1.975   | 1.927   | 1.886   | 1.850   | 1.819   | 1.792   | 1.768   | 1.746   | 1.726   | 1.708   | 1.691   | 1.676   |
| 200                  | 3.888   | 3.041   | 2.650   | 2.417   | 2.259   | 2.144   | 2.056   | 1.985   | 1.927   | 1.878   | 1.837   | 1.801   | 1.769   | 1.742   | 1.717   | 1.694   | 1.674   | 1.656   | 1.639   | 1.623   |
| 500                  | 3.860   | 3.014   | 2.623   | 2.390   | 2.232   | 2.117   | 2.028   | 1.957   | 1.899   | 1.850   | 1.808   | 1.772   | 1.740   | 1.712   | 1.686   | 1.664   | 1.643   | 1.625   | 1.607   | 1.592   |
| 1000                 | 3.851   | 3.005   | 2.614   | 2.381   | 2.223   | 2.108   | 2.019   | 1.948   | 1.889   | 1.840   | 1.798   | 1.762   | 1.730   | 1.702   | 1.676   | 1.654   | 1.633   | 1.614   | 1.597   | 1.581   |

#### **ANEXO 4: DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCEDIMIENTO REALIZADO**

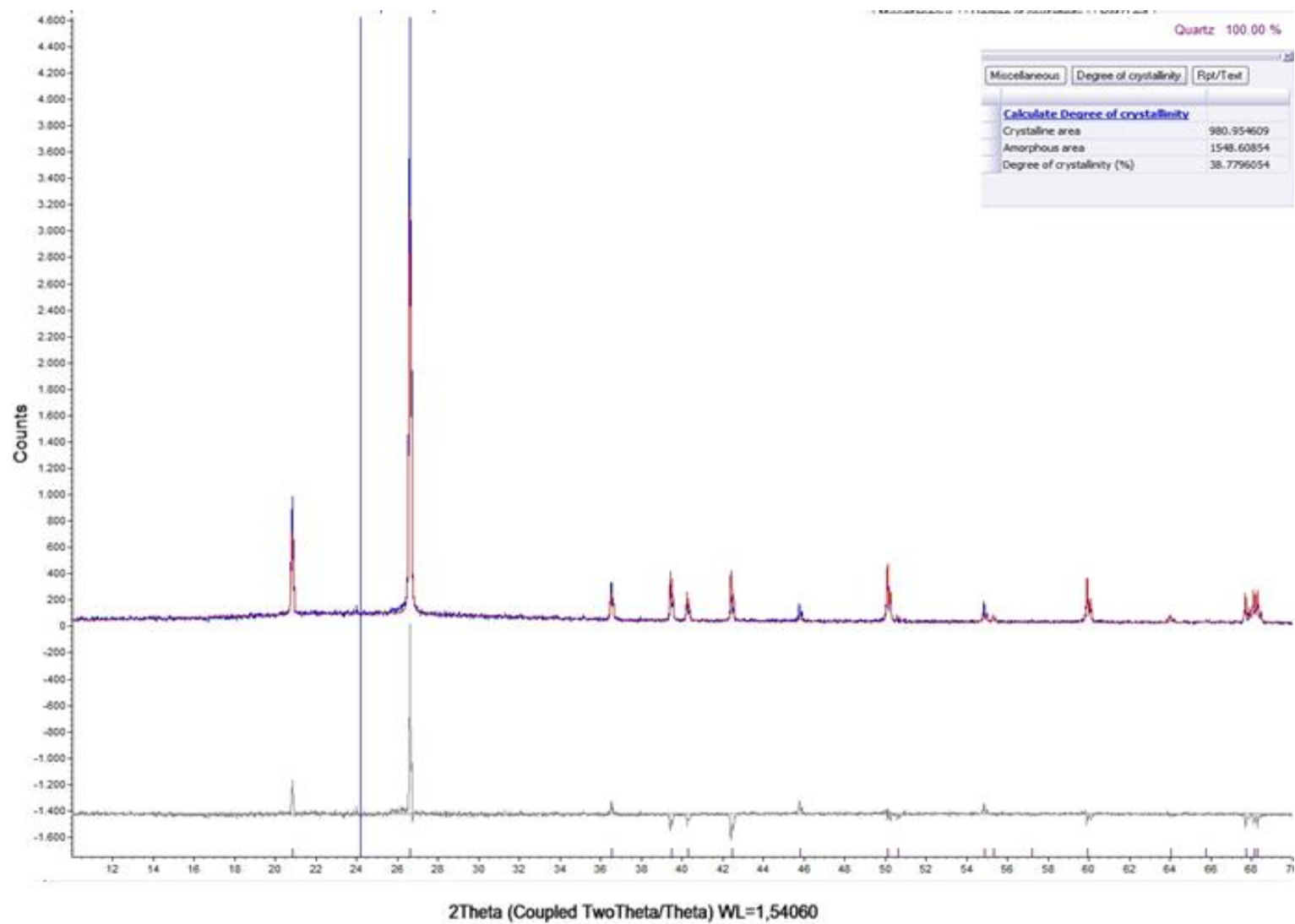


**ANEXO 5: CUANTIFICACIONES DE LAS MEZCLAS CUARZO VIDRIO CON  
PULVERIZACIÓN Y MICRONIZACIÓN**

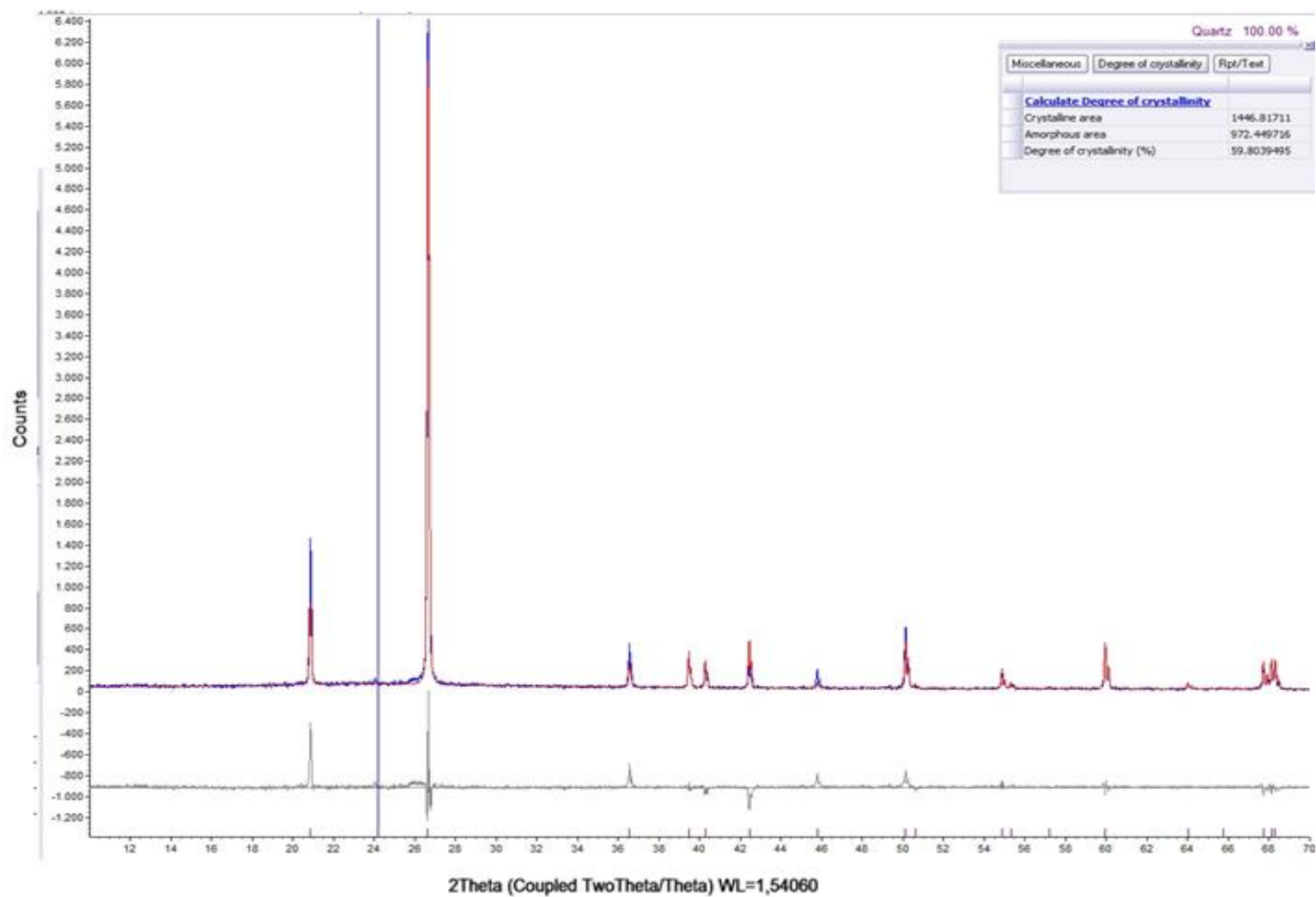
# MEZCLA 20%CUARZO- 80%VIDRIO



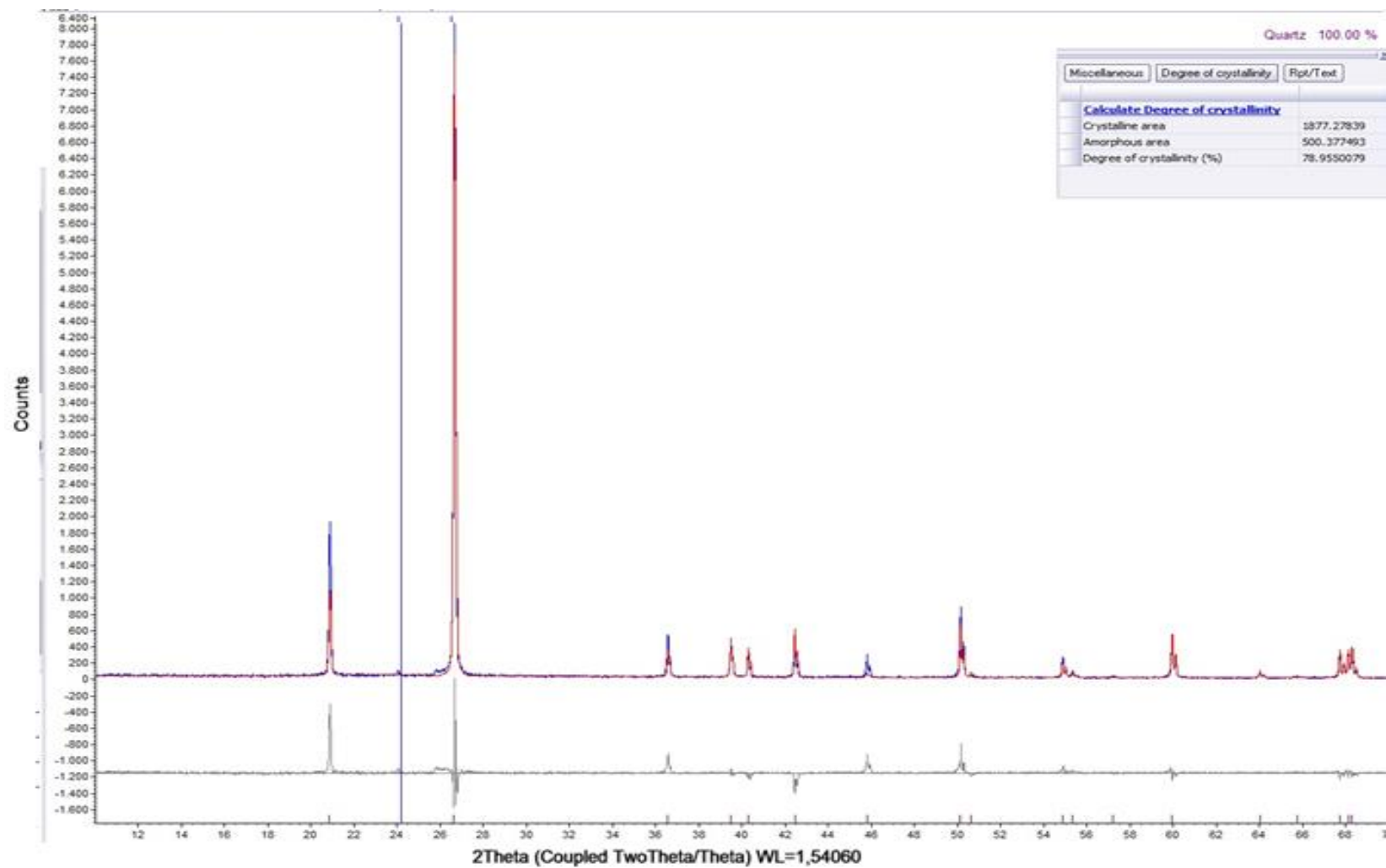
# MEZCLA 40%CUARZO- 60%VIDRIO



# MEZCLA 60% CUARZO- 40% VIDRIO



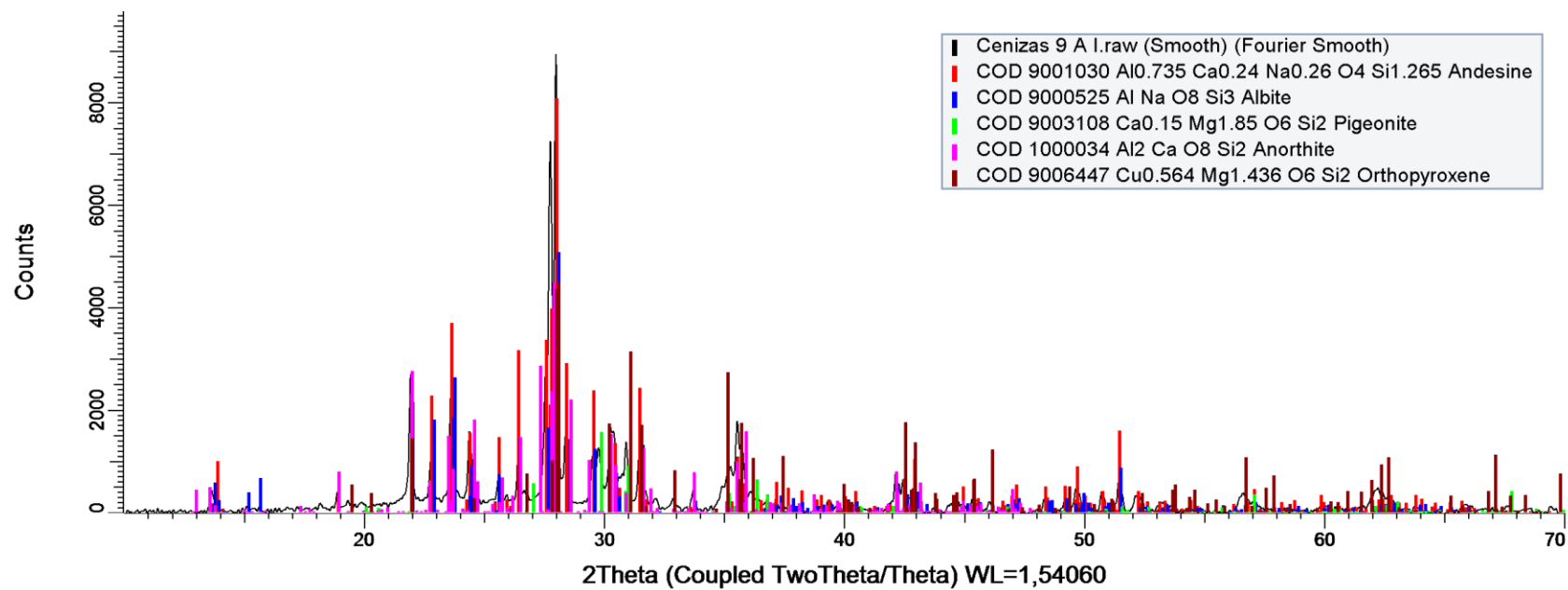
# MEZCLA 80%CUARZO 20% VIDRIO



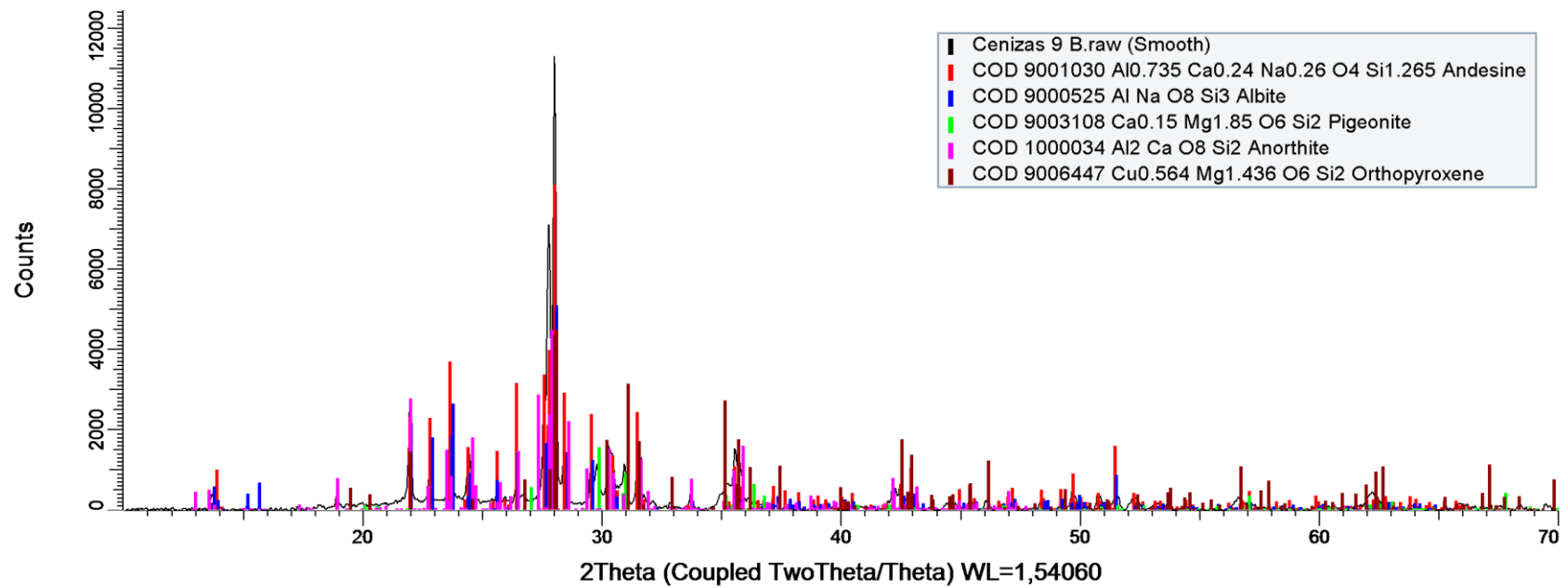


## **ANEXO 6: IDENTIFICACIONES DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE CENIZA**

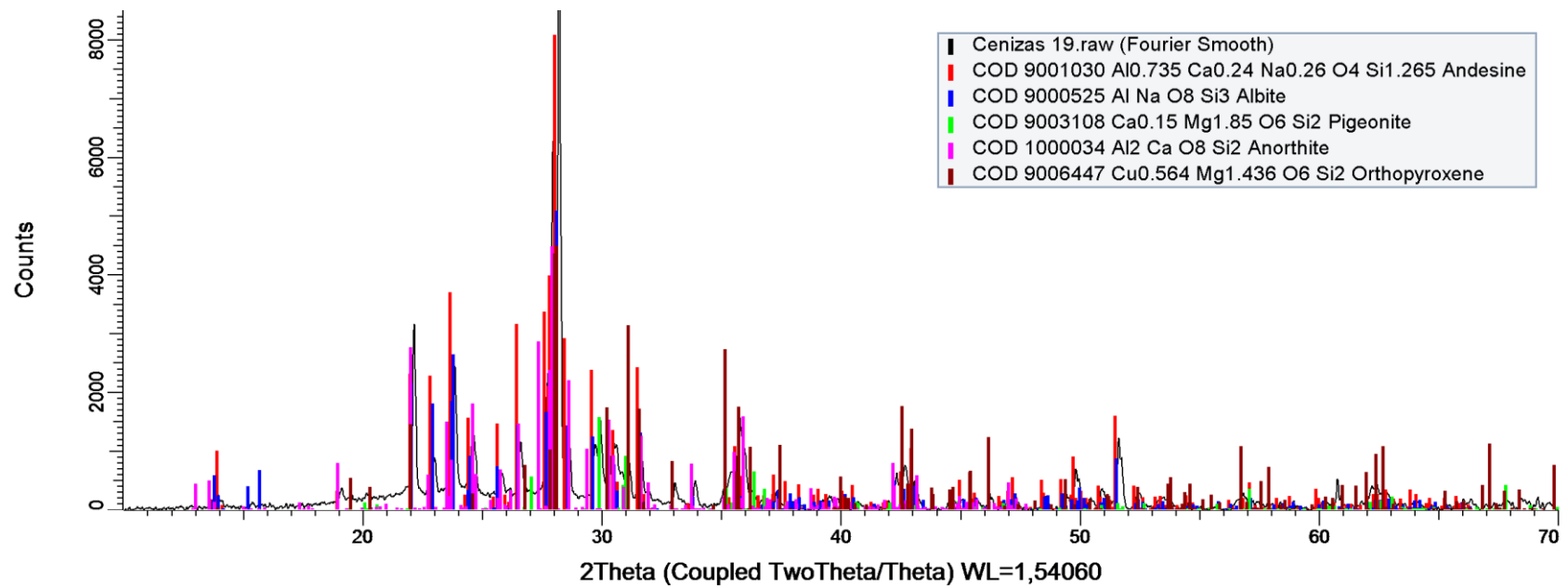
## IDENTIFICACIÓN CENIZA 9 A



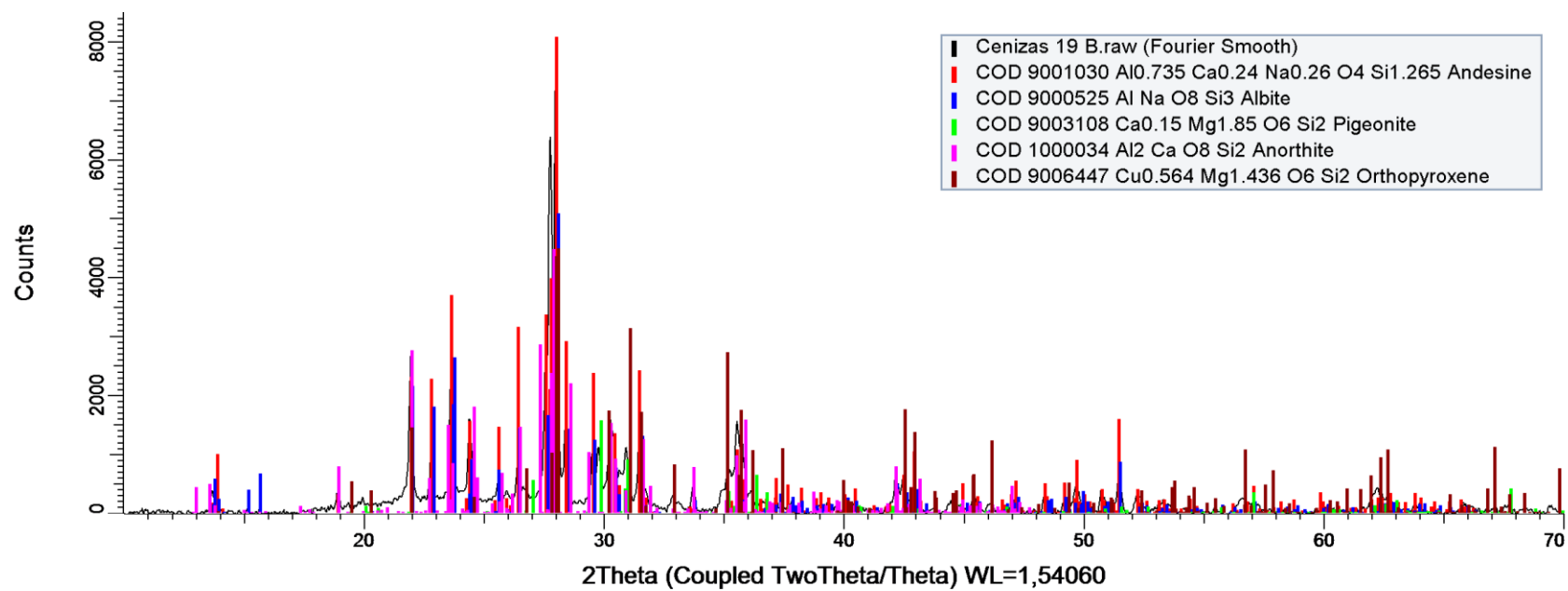
## IDENTIFICACIÓN CENIZA 9 B



## IDENTIFICACIÓN CENIZA 19



## IDENTIFICACIÓN CENIZA 19 B



## IDENTIFICACIÓN CENIZA 20

